

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 021**

51 Int. Cl.:

G03F 7/027 (2006.01)
B41N 1/12 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2008 E 08765717 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2161618**

54 Título: **Composición de resina fotosensible, placa de impresión flexográfica y procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica**

30 Prioridad:

18.06.2007 JP 2007159741

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.03.2016

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION
(100.0%)
1-105 KANDA JINBOCHO
CHIYODA-KU, TOKYO 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**YOSHIDA, MASAHIRO y
TABATA, SHUSAKU**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 565 021 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina fotosensible, placa de impresión flexográfica y procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica

Sector técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina fotosensible, a una placa de impresión flexográfica y a un procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica.

Antecedentes técnicos

Las placas de impresión de resina fotosensible, en general, como materiales de placa para impresión flexográfica, se forman de la siguiente manera. En primer lugar, se irradia una resina fotosensible sólida o líquida, como materia prima, con luz activa, y únicamente las capas fotosensibles de las partes en relieve se curan mediante una reacción de polimerización por radicales (proceso de exposición). A continuación, la resina sin curar, excepto las partes en relieve, se disuelve y se elimina con una solución de lavado predeterminada (solución de revelado), o se hincha y se dispersa y se elimina mecánicamente (proceso de revelado). Este procedimiento de formación es un procedimiento para conseguir que únicamente las áreas curadas emerjan en forma de relieve sobre la superficie de la placa. Dicho procedimiento de formación se utiliza, preferentemente, porque es capaz de formar un relieve fino en un período corto.

Entre estos, el procedimiento de utilización de una resina fotosensible líquida necesita poco tiempo para producir placas de impresión y puede satisfacer plazos de entrega cortos. Dicho procedimiento también puede reducir los costes de producción, dado que es capaz de recuperar y reutilizar la resina sin curar. Además, la aplicación de este procedimiento proporciona una flexibilidad favorable a la superficie de las placas de impresión formadas. Debido a estas características, el procedimiento que utiliza una resina fotosensible líquida se está extendiendo ampliamente.

En caso de impresión sobre la superficie de láminas de cartón corrugado, se utilizan preferentemente placas de impresión formadas con una resina fotosensible líquida, es decir, placas de impresión de resina fotosensible líquida. Habitualmente, las láminas de cartón corrugado tienen una estructura en la que unas láminas (tableros de cartón) se laminan sobre un medio de corrugado, o una estructura laminada a partir de las estructuras anteriores. La superficie de impresión de las láminas tiene una forma ondulada debido a la presencia del medio de corrugado, y las propias láminas son flexibles debido a su estructura hueca. Por consiguiente, se utilizan preferentemente placas de impresión de resina fotosensible líquida con una flexibilidad favorable.

Habitualmente, un procedimiento de producción de láminas de cartón corrugado distribuidas como productos contiene una etapa de producción de láminas, una etapa de impresión, una etapa de troquelado, una etapa de confección de cajas y similares. Los principales fabricantes de cartón corrugado que llevan a cabo integralmente estas etapas sufren, en algunos casos, un problema causado por los fragmentos y los polvos de papel. En la etapa de producción de las láminas del procedimiento de producción de cartón corrugado, tienden a generarse fragmentos y polvos de papel. La adhesión de los fragmentos y polvos de papel generados a las superficies de las placas de impresión durante la etapa de impresión provoca defectos en la impresión (deterioro). Para eliminar los fragmentos y los polvos de papel adheridos a las superficies de las placas debe detenerse la impresión. Estos problemas provocan un aumento de las horas de trabajo, una disminución de la productividad y un aumento de los costes de producción.

Además, dado que la proporción de mezcla las de materias primas recicladas, tales como papel de periódico y papel utilizado para papeles de base, que se utiliza en las láminas de cartón corrugado últimamente ha aumentado de año en año, aumenta también la cantidad de fragmentos y de polvo de papel que se genera en los centros de producción. Recientemente, la calidad de impresión que se exige a los estuches de cartón corrugado para envasar bebidas, electrodomésticos y similares ha aumentado progresivamente. En estas circunstancias, el sector de la impresión de cartón corrugado demanda una placa de impresión de resina fotosensible líquida capaz de reducir el alcance de los problemas generados por los fragmentos y los polvos de papel.

Cuando se obtiene una placa de impresión flexible, necesaria para la impresión de cartón corrugado, a partir de una resina fotosensible líquida, las partes en relieve insolubilizadas frente a una solución de revelado mediante una reacción por fotorradicales suelen dejar partes residuales, tales como las que tienen un grado de polimerización relativamente bajo, las que tienen una proporción residual alta de monómeros sin reaccionar y las que tienen una estructura de reticulación suelta. Estas partes confieren pegajosidad a las superficies en relieve. Irradiar de nuevo el relieve tras el revelado en dichas partes con luz activa (postexposición) permite reducir la pegajosidad.

El documento de patente 1 describe una composición de resina fotosensible líquida, en la que un prepolímero de (met)acrilato de poliuretano a base de un poliéter modificado con amina se mezcla con benzofenona. Dicho documento de patente describe una tecnología en la que una composición de resina fotosensible líquida de este tipo

se somete a un tratamiento de exposición y revelado, y a continuación se irradia con radiación germicida para hacer que las superficies en relieve no sean pegajosas.

El documento de patente 2 describe una composición de resina fotosensible líquida compuesta por un prepolímero de poliuretano que contiene un derivado específico de ácido benzoico como aditivo reductor de la pegajosidad. Dicho documento de patente describe una tecnología en la que una composición de resina fotosensible líquida de este tipo se somete a un tratamiento de exposición y revelado, y a continuación se irradia con radiación germicida para hacer que las superficies en relieve no sean pegajosas.

El documento de patente 3 propone un procedimiento de obtención de superficies no pegajosas en una variedad de placas de impresión flexográfica obtenidas por un procedimiento de producción que contiene una etapa de lavado (revelado) y una etapa de postexposición. Dicho procedimiento comprende la utilización de una solución de lavado que contiene un agente de extracción de hidrógeno (por ejemplo, benzofenona). Este documento de patente describe una tecnología en la que la resina sin curar se elimina mediante dicha solución de lavado y, a continuación, las superficies de los relieves de la placa de impresión flexográfica se irradian con una radiación que activa el agente de extracción de hidrógeno, por ejemplo, luz germicida o similar para la benzofenona, a fin de que las superficies no sean pegajosas.

Por otro lado, la profundidad de relieve de las placas de impresión utilizadas especialmente en la impresión de cartón corrugado alcanza con frecuencia los 2 mm o más. Dicho relieve puede romperse, es decir, provocar el astillado de la placa.

En estas circunstancias, el documento de patente 4 describe una placa de impresión flexográfica que alcanza una resistencia al agrietamiento con muesca de 20 s o mayor. La resistencia al agrietamiento con muesca es un índice de la durabilidad, necesaria en la impresión de cartón corrugado. Una placa de impresión flexográfica de este tipo está formada por una composición de resina fotosensible líquida específica, que contiene un prepolímero de uretano compuesto por una mezcla de un poliol de poliéter y un poliol de poliéster, un monómero monofuncional y un monómero polifuncional.

Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública 08-169925

Documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública 2000-206677

Documento de patente 3: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública 09-288356

Documento de patente 4: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública 04-95959

El documento EP 0 323 563 A2 da a conocer una composición de resina termoendurecible fotosensible para obtener una sustancia resistente a la soldadura. En un ejemplo, se cita una composición fotosensible que comprende 35 partes en peso de un prepolímero de poliuretano con un grupo acrílico, 6 partes en peso de un componente etilénicamente insaturado, siendo 3 partes en peso del mismo hexaacrilato de dipentaeritritol y 3 partes en peso de bencildimetilcetal como iniciador de fotopolimerización.

Características de la invención

Problemas que pretende resolver la invención

Sin embargo, incluso cuando se utilizan las placas de impresión flexográfica que se describen en los documentos de patente 1 a 3, en una impresión repetida y en condiciones de presión de impresión relativamente alta, como en la impresión de cartón corrugado, las superficies en relieve se erosionan con frecuencia. En algunos casos, las superficies en relieve erosionadas tienen una pegajosidad elevada. Las superficies en relieve con una pegajosidad elevada son susceptibles de provocar los problemas mencionados anteriormente, causados por fragmentos y polvos de papel.

La placa de impresión flexográfica que se describe en el documento de patente 4 es un prepolímero de uretano que contiene un poliol de poliéster, pero, dado que un polímero de este tipo tiene, en general, una pegajosidad elevada debida a los enlaces éster, pueden darse los problemas causados por los fragmentos y los polvos de papel.

Por consiguiente, desde el punto de vista industrial, se desea una placa de impresión flexográfica con una resistencia al agrietamiento con muesca favorable y que pueda mantener una pegajosidad reducida, incluso tras su utilización repetida en la impresión.

La presente invención se ha alcanzado teniendo en cuenta la situación expuesta anteriormente, y tiene como objetivo dar a conocer una placa de impresión flexográfica con una resistencia al agrietamiento con muesca favorable y que pueda mantener una pegajosidad reducida de las superficies en relieve, incluso tras su utilización

repetida en la impresión, una composición fotosensible que puede dar lugar a dicha placa de impresión flexográfica y un procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica.

Medios para resolver los problemas

Tras llevar a cabo exhaustivos estudios para resolver estos problemas, los inventores de la presente invención han descubierto que una composición de resina fotosensible específica, que presenta un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional específico, puede resolver los problemas mencionados anteriormente. Este descubrimiento ha conducido a la realización de la presente invención.

Es decir, la presente invención da a conocer una composición de resina fotosensible, una placa de impresión flexográfica y un procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica, tal como se describe en las reivindicaciones.

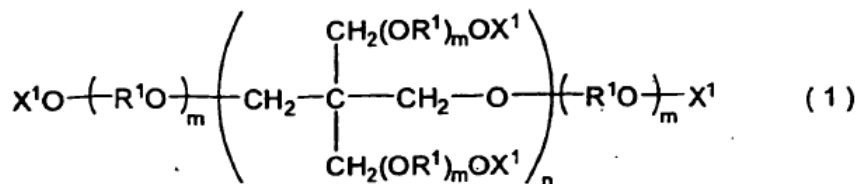
[1] Una composición de resina fotosensible, que comprende:

100 partes en masa de un prepolímero de poliuretano que tiene un grupo etilénicamente insaturado y que tiene una proporción de segmentos de polietileno comprendida entre el 5% y el 25% en masa; de 10 partes a 150 partes en masa de un componente etilénicamente insaturado; y de 0,01 a 10 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización, con respecto a 100 partes en masa del prepolímero de poliuretano, en la que dicho componente etilénicamente insaturado comprende de 0,1 a 10 partes en masa de uno o más compuestos etilénicamente insaturados polifuncionales, que tienen 6 o más grupos (met)acrilóilo en una molécula de los mismos, con respecto a 100 partes en masa de dicho prepolímero de poliuretano.

[2] La composición de resina fotosensible, según [1], en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional tiene 6 o más grupos acrilóilo en una molécula del mismo.

[3] La composición de resina fotosensible, según [1] o [2], en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1):

[Fórmula 1]



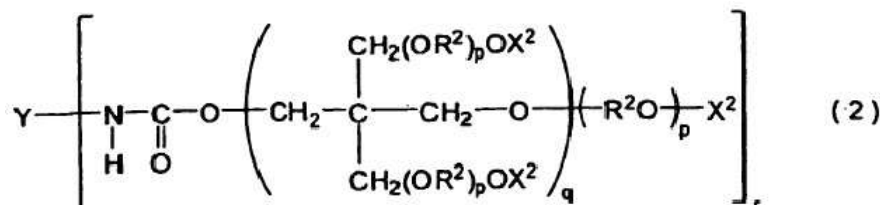
en la que R¹ representa un grupo hidrocarburo alifático saturado divalente; X¹ representa un grupo (met)acrilóilo, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente; y m representa un número entero de 0 o 1 o más, y n representa un número entero de 2 o más; en este contexto, una pluralidad de X¹ pueden ser iguales o diferentes, y 6 o más de ellos representan grupos (met)acrilóilo.

[4] La composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [3], en la que el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende uno o dos o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hepta(met)acrilato de tripentaeritritol, octa(met)acrilato de tripentaeritritol y aductos de óxido de etileno y/o productos de adición de óxido de propileno de los mismos.

[5] La composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [4], en la que el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional a base de uretano, obtenido por reacción de un poliisocianato con agentes de (met)acrilación, que son compuestos (met)acrílicos que presentan, cada uno, un grupo hidróxido activo.

[6] La composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [5], en la que el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):

[Fórmula 2]



en la que R² representa un grupo hidrocarburo alifático saturado divalente; X² representa un grupo (met)acrilóilo, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente; Y representa un residuo de poliisocianato; y p representa un número entero de 0 o 1 o más, q representa un número entero de 0 o 1 o más y r representa un número entero de 2 o más; en este contexto, una pluralidad de X² pueden ser iguales o diferentes, y 6 o más de ellos representan grupos (met)acrilóilo.

[7] La composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [6], en la que el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto (met)acrílico que tiene un enlace uretano sintetizado a partir de uno o dos o más compuestos de isocianato, seleccionados entre el grupo que comprende diisocianato de tolieno, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofoforona, triisocianato de tolieno, triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,6,11-undecano, triisocianato de 1,3,6-hexametileno y trímero de diisocianato de hexametileno.

[8] La composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [7], en la que el prepolímero de poliuretano comprende un prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster.

[9] La composición de resina fotosensible, según [8], en la que el prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster comprende un prepolímero obtenido por reacción de un producto de reacción de una mezcla de polioles que contiene un poliol de poliéter y un poliol de poliéster con un poliisocianato, con agentes de (met)acrilación.

[10] La composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [9], en la que el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto que tiene una estructura hiperramificada y/o un (met)acrilato de un polialcohol.

[11] Una placa de impresión flexográfica, que comprende un producto curado de una composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [10].

[12] Un procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica, que comprende: una etapa de formación de un sitio curado, que comprende la irradiación de una superficie de un cuerpo formado a partir de una composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [10], con luz activa a través de una capa de máscara dispuesta en la superficie, a fin de someter selectivamente a fotocurado los sitios en los que se pretenden formar capas en relieve; una etapa de revelado, que comprende revelar dichos sitios curados con una solución de lavado; y una etapa de irradiación de luz activa, que comprende irradiar una superficie de los sitios curados revelados con luz activa.

[13] El procedimiento, según [12], en el que dicha solución de lavado comprende un agente de extracción de hidrógeno fotosensible.

[14] El procedimiento, según los puntos [12] o [13], en el que dicha luz activa tiene una distribución en una región de longitudes de onda de 200 nm a 300 nm; y dicho agente de extracción de hidrógeno fotosensible comprende benzofenona o un derivado de la misma.

[15] Utilización de la composición de resina fotosensible, según cualquiera de los puntos [1] a [10], para una placa de impresión flexográfica.

Efecto de la invención

La presente invención da a conocer una placa de impresión flexográfica que tiene una resistencia al agrietamiento con muesca favorable y que mantiene una pegajosidad baja de la superficie en relieve, incluso utilizándose repetidamente en la impresión, una composición fotosensible que puede dar lugar a la placa de impresión flexográfica y un procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación, se describe detalladamente el mejor modo (en lo sucesivo, designado "la realización") para llevar a cabo la presente invención. La presente invención no se limita a la realización que se describe a continuación, y pueden llevarse a cabo diversos cambios y modificaciones entre el alcance de la presente invención.

En la presente descripción, "(met)acrilo" es un concepto que incluye "acrilo" y "metacrilo"; análogamente, "(met)acriloílo" es un concepto que incluye "acriloílo" y "metacriloílo", y "(met)acrilato" es un concepto que incluye "metacrilato" y "acrilato".

[Una composición de resina fotosensible y una placa de impresión flexográfica]

Una composición de resina fotosensible, según la realización, comprende los componentes (a) a (c) descritos a continuación, es decir, (a) un prepolímero de poliuretano, según la presente invención, (b) un componente etilénicamente insaturado, según la presente invención y (c) un iniciador de fotopolimerización.

Un modo de la composición de resina fotosensible, según la realización, es, preferentemente, líquido (es decir, una composición de resina fotosensible, según la realización, es una composición de resina fotosensible líquida). Por consiguiente, se obtiene la ventaja de que la resina sin curar se puede recuperar y reutilizar, y la ventaja sobre la productividad y el entorno de trabajo de que la composición se puede revelar con una solución de lavado acuosa.

Preferentemente, la viscosidad a temperatura ambiente de una composición de resina fotosensible, según la realización, está comprendida entre 10 Pa·s y 500 Pa·s, a fin de desarrollar una excelente precisión de espesor utilizando la composición en un procedimiento de producción de una placa de impresión flexográfica, que se describe a continuación. Más preferentemente, la viscosidad está comprendida entre 20 Pa·s y 300 Pa·s. La viscosidad es una viscosidad a 20°C, y es un valor medido utilizando un viscosímetro disponible en el mercado, por ejemplo, un viscosímetro de tipo B, modelo B8H (fabricado por Tokyo Keiki Co., Ltd.).

El prepolímero de poliuretano del componente (a) tiene una pluralidad de enlaces uretano en su molécula y presenta un grupo etilénicamente insaturado, y es un compuesto enlazable a otro compuesto mediante una reacción de polimerización.

Entre los procedimientos de producción de un componente (a) de este tipo se incluyen los de los siguientes puntos (i) y (ii).

(i) Un procedimiento en el que se hacen reaccionar un poliol y un poliisocianato para formar, en primer lugar, un poliuretano que tiene grupos isocianato en sus extremos con un peso molecular opcional y, a continuación, se hacen reaccionar el poliuretano y un compuesto que tiene un hidrógeno activo y un grupo etilénicamente insaturado en su molécula.

(ii) Un procedimiento en el que se hacen reaccionar un poliol y un poliisocianato para formar, en primer lugar, un poliuretano que tiene grupos hidroxilo en sus extremos con un peso molecular opcional y, a continuación, se hacen reaccionar el poliuretano y un compuesto que tiene un grupo isocianato y un grupo etilénicamente insaturado en su molécula.

Entre los polioles se incluyen, por ejemplo, polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles copolimerizados de poliéter-poliéster y polioles de polibutadieno hidrogenados. Estos polioles pueden utilizarse individualmente o combinando dos o más de ellos.

Entre los polioles de poliéter se incluyen, por ejemplo, polioxietilenglicoles, polioxipropilenglicoles, polioxitetrametilenglicoles, 1,2-polibutilenglicoles, copolímeros aleatorios de polioxietileno/polioxipropileno, copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno, copolímeros aleatorios de polioxietileno/polioxitetrametileno y copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxitetrametileno. Estos polioles pueden utilizarse individualmente o combinando dos o más de ellos.

Entre los polioles de poliéster se incluyen polioles de poliéster condensados, es decir, dioles que tienen una unidad recurrente de un segmento de poliéster obtenido por una reacción de policondensación de un compuesto de glicol y un compuesto de ácido dicarboxílico. Entre dichos dioles se incluyen, por ejemplo, dioles de adipato, tales como dioles de poli(adipato de etilenglicol), dioles de poli(adipato de dietilenglicol), dioles de poli(adipato de propilenglicol), dioles de poli(adipato de 1,4-butanglicol), dioles de poli(adipato de 1,6-hexanglicol), dioles de poli(adipato de 2-metilpropanglicol), dioles de poli(adipato de 3-metil-1,5-pentanglicol), dioles de poli(adipato de neopentilglicol), dioles de poli(adipato de 1,9-nonanglicol) y dioles de poli(adipato de 2-metiloctanglicol), dioles de policaprolactona y dioles de poli(β -metil- δ -valerolactona). Entre los compuestos de ácido dicarboxílico que constituyen los segmentos de poliéster se incluyen, además del ácido adípico, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido maleico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico y el ácido 1,5-naftalenodicarboxílico. Tal como se ha ejemplificado anteriormente, típicamente un segmento de poliéster se obtiene por una reacción de

policondensación entre los respectivos tipos individuales de un compuesto de diol y un compuesto de ácido dicarboxílico. Sin embargo, los segmentos de poliéster pueden obtenerse utilizando diversos tipos de uno o de ambos compuestos, y mezclándolos y sometiendo a policondensación en proporciones opcionales. Los polioles de poliéster que pueden utilizarse son, además de los polioles de poliéster condensados, mencionados anteriormente, los polioles de poliéster a base de lactona y los dioles de policarbonato, que se utilizan individualmente o combinando dos o más de ellos.

Entre los polioles copolimerizados de poliéter-poliéster se incluyen copolímeros con una estructura en la que unidades recurrentes que forman las cadenas moleculares de los polioles de poliéter mencionados anteriormente y unidades recurrentes de las cadenas moleculares de los polioles de poliéster mencionados anteriormente están enlazadas en bloques o aleatoriamente. Los polioles copolimerizados de poliéter-poliéster se utilizan individualmente o combinando dos o más de ellos.

Entre los poliisocianatos se incluyen, por ejemplo, diisocianato de tolieno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de difenilmetano. Los mismos pueden utilizarse individualmente o combinando dos o más de ellos.

Entre los compuestos, descritos anteriormente, que presentan hidrógeno activo y un grupo etilénicamente insaturado en sus moléculas se incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxietilo, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de glicerol y di(met)acrilato de glicerol.

Entre los compuestos, descritos anteriormente, que presentan un grupo isocianato y un grupo etilénicamente insaturado en sus moléculas se incluye, por ejemplo, el isocianato de (met)acrilolioxietilo.

Tal como se ha descrito anteriormente, en la presente descripción, un compuesto que puede reaccionar con extremos moleculares de un poliuretano para añadir grupos (met)acrilato se denomina, en ocasiones, "agente de (met)acrilación".

En la presente descripción, un prepolímero de poliuretano cuya estructura de polioli está constituida por segmentos de poliéter se denomina, en ocasiones, "prepolímero de poliuretano a base de poliéter"; un prepolímero de poliuretano constituido por poliéster se denomina "prepolímero de poliuretano a base de poliéster"; y un prepolímero de poliuretano constituido por segmentos de poliéter y segmentos de poliéster se denomina "prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster". De entre todos estos, un prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster resulta adecuado con el fin de desarrollar una flexibilidad y una durabilidad elevadas como relieves de placas de impresión.

El prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster se obtiene, preferentemente, haciendo reaccionar un producto de reacción de una mezcla de polioles que contiene un polioli de poliéter y un polioli de poliéster con un poliisocianato, con un agente de (met)acrilación. Dicho prepolímero de poliuretano resulta preferente desde el punto de vista de la capacidad de revelado con una solución de lavado acuosa, y también resulta adecuado por poderse ajustar fácilmente su peso molecular a un peso molecular predeterminado.

El peso molecular promedio en número del componente (a) está comprendido preferentemente entre 5.000 y 70.000, y más preferentemente entre 5.000 y 50.000. Ajustar el peso molecular promedio en número a 5.000 o más resulta adecuado para proporcionar a su producto curado polimerizado una resistencia mecánica favorable y lograr una durabilidad elevada frente a la utilización repetida y la manipulación brusca de las placas de impresión flexográfica. Ajustar el peso molecular promedio en número a 70.000 o menos resulta adecuado para proporcionar una composición de resina fotosensible con una capacidad de revelado favorable con una solución de lavado acuosa, y para que sea fácilmente adaptable a un aparato de revelado universal.

En la presente descripción, "peso molecular promedio en número" se refiere a un valor calculado como peso molecular equivalente de poliestireno en la medición por GPC que se describe en los ejemplos descritos a continuación.

El componente (a) tiene una proporción de segmentos de polioxietileno comprendida entre el 5% y el 25% en masa, y preferentemente entre el 10% y el 20% en masa, a fin de que desarrolle una capacidad de revelado favorable con una solución de lavado acuosa. Ajustar la proporción de los segmentos de polioxietileno al 5% en masa o mayor puede contribuir a asegurar la dispersabilidad de una composición en una solución de lavado acuosa. Ajustar dicha proporción al 25% en masa o menor puede contribuir a eliminar la capacidad de hinchamiento de un producto curado de una composición de resina fotosensible (en adelante, denominado "producto curado de resina") en una tinta de impresión a un valor determinado o menor, y a eliminar la disminución de la calidad de impresión debido a dicho hinchamiento de los relieves durante la impresión.

El componente (a) descrito anteriormente se utiliza individualmente o combinando dos o más de ellos.

El compuesto etilénicamente insaturado del componente (b) es un compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado en su molécula, e incluye un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional que tiene 6 o más grupos (met)acrilóilo en su molécula. El componente (b) incluye, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico; compuestos éster de ácidos carboxílicos insaturados; (met)acrilamida y sus derivados; compuestos alílicos; ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y ésteres de los mismos; y otros compuestos con un grupo etilénicamente insaturado. Los mismos pueden utilizarse individualmente o combinando dos o más de ellos.

Entre los compuestos éster de ácidos carboxílicos insaturados se incluyen, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, (met)acrilatos de alquilo halogenados, (met)acrilatos de alcoxialquilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilatos de aminoalquilo, (met)acrilatos de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilatos alílico, (met)acrilatos de glicidilo, (met)acrilatos de bencilo y (met)acrilato de fenoxietilo; mono(met)acrilatos o di(met)acrilatos de alquilenglicol o polioxialquilenglicol; tri(met)acrilato de trimetilolpropano; mono(met)acrilatos, di(met)acrilatos o tri(met)acrilatos de glicerol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano.

Entre los derivados de (met)acrilamida se incluyen, por ejemplo, metacrilamidas N-sustituidas o N,N'-sustituidas con grupos alquilo o grupos hidroxialquilo, (met)acrilamida de diacetona y bis(met)acrilamida de N,N'-alquilenos.

Entre los compuestos alílicos se incluyen, por ejemplo, alcohol alílico, isocianato de alilo, ftalato de dialilo y cianurato de trialilo.

Entre los ésteres de ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico se incluyen, por ejemplo, monomaleato o dimaleato, o monofumarato o difumarato, de alquilo, alquilo halogenado o alcoxialquilo.

Entre los compuestos que tienen otros grupos etilénicamente insaturados se incluyen, por ejemplo, estireno, viniltolueno, divinilbenceno, N-vinilcarbazol y N-vinilpirrolidona.

A fin de controlar la flexibilidad y las características elásticas requeridas para las placas de impresión flexográfica, así como las resistencias mecánicas requeridas para la durabilidad, la capacidad de hinchamiento en tintas y similares, el componente (b) es, preferentemente, uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende monometacrilato de propilenglicol, monometacrilato de polioxipropilenglicol, mono(met)acrilato de éter monoetilico de dietilenglicol, mono(met)acrilato de éter monobutílico de dietilenglicol, mono(met)acrilato de éter mono-2-etilhexílico de dietilenglicol, mono(met)acrilato de éter monohexílico de trietilenglicol, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo y di(met)acrilato de polioxipropilenglicol.

En una composición de resina fotosensible, según la presente invención, el contenido de componente (b) está comprendido entre 10 partes y 150 partes en masa, y preferentemente entre 10 partes y 100 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente (a). Ajustar el contenido de componente (b) dentro de este intervalo resulta adecuado para alcanzar fácilmente una viscosidad comprendida entre 10 Pa·s y 500 Pa·s de una composición de resina fotosensible a temperatura ambiente, lo que resulta deseable para obtener una capacidad de procesamiento favorable de la placa de impresión.

El componente (b) incluye un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional que tiene 6 o más grupos (met)acrilóilo, preferentemente entre 6 y 30, y más preferentemente entre 6 y 20, en una molécula. Ajustar el número de grupos (met)acrilóilo a 6 o más es importante para eliminar el desarrollo de pegajosidad en el caso de utilización repetida de las placas de impresión producidas, y para alcanzar unas propiedades mecánicas excelentes en durabilidad en el manejo de las placas de impresión.

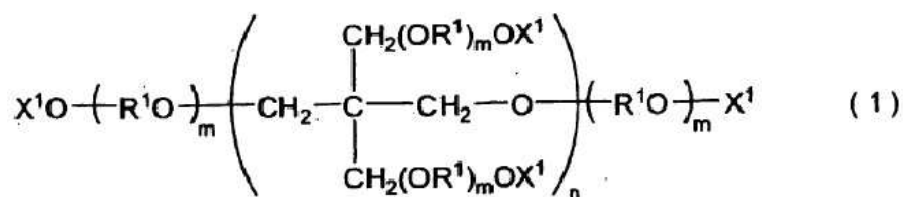
Preferentemente, el peso molecular del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional está comprendido entre 500 y 5.000, y más preferentemente entre 500 y 3.000.

Ajustar el número y el peso molecular del grupo metacrilóilo del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional a los intervalos mencionados anteriormente resulta preferente para regular fácilmente la viscosidad de una composición de resina fotosensible, según la realización, en un intervalo preferente, y para obtener fácilmente una dureza a la que las placas de impresión flexográfica producidas presentan una transferencia de tinta excelente.

El grupo (met)acrilóilo es importante para alcanzar una estructura de reticulación a una excelente velocidad de polimerización por fotorradicales en una mezcla del compuesto etilénicamente insaturado y el prepolímero de poliuretano que tiene un grupo etilénicamente insaturado. Particularmente, un grupo acrilóilo resulta preferente para eliminar el desarrollo de su pegajosidad a un nivel mayor en el caso de utilización repetida de las placas de impresión producidas, obtenidas a partir de una composición de resina fotosensible, según la realización.

Preferentemente, el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional es un compuesto representado por la fórmula general (1):

[Fórmula 3]



5 en la que R^1 representa un grupo hidrocarburo alifático saturado divalente; X^1 representa un grupo (met)acrilóilo, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente; y m representa un número entero de 0 o 1 o más, y n representa un número entero de 2 o más; en este contexto, una pluralidad de X^1 pueden ser iguales o diferentes, y 6 o más de ellos representan grupos (met)acrilóilo.

10 Preferentemente, el grupo hidrocarburo alifático saturado divalente, representado por R^1 en la fórmula general (1) anterior, es un grupo alquileo. Específicamente, entre los grupos alquileo se incluyen, por ejemplo, un grupo etileno, un grupo 1,2-propileno, un grupo 1,3-propileno, un grupo tetrametileno y un grupo 1,2-butileno. De entre todos estos, resultan preferentes un grupo etileno y un grupo 1,2-propileno.

15 Preferentemente, un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente X^1 , representado en la fórmula general (1) anterior, es un grupo alquilo. Entre los grupos alquilo se incluyen, por ejemplo, grupos alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con de 1 a 10, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Más específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, un grupo octilo y un grupo 2-etilhexilo.

20 En la fórmula general (1) anterior, el valor de n es 2 o más, y preferentemente es de 2 a 4. Si n es 1, un compuesto representado por la fórmula (1) no puede tener 6 o más grupos (met)acrilóilo. Por otro lado, ajustar el valor de n a 4 o menos resulta adecuado para asegurar la dispersabilidad de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional en una solución de lavado acuosa y para alcanzar simultáneamente la flexibilidad y la durabilidad requeridas para las placas de impresión. En la fórmula general (1) mostrada anteriormente, el valor de m es un número entero de 0 o 1 o más, preferentemente es un número entero de 0 a 3, y más preferentemente es 0, 2 o 3.

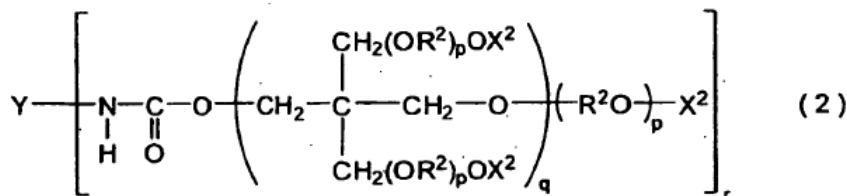
30 Ajustar los valores de m y n en este intervalo resulta adecuado para mejorar la dispersabilidad de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional en una solución de lavado acuosa y para proporcionar flexibilidad a las placas de impresión. Ajustar el valor de m a 3 o menos resulta adecuado para satisfacer simultáneamente la durabilidad y la resistencia a la abrasión superficial de las placas de impresión.

Si el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional, representado por la fórmula general (1) mostrada anteriormente, es un producto obtenido haciendo reaccionar un polipentaeritritol o un producto de adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno de un polipentaeritritol con ácido (met)acrílico, resulta adecuado para desarrollar efectos que satisfacen simultáneamente la durabilidad y la resistencia a la abrasión superficial de las placas de impresión. Entre dichos compuestos etilénicamente insaturados polifuncionales se incluyen, por ejemplo, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de tripentaeritritol, hepta(met)acrilato de tripentaeritritol, octa(met)acrilato de tripentaeritritol, hexa(met)acrilato de tetrapentaeritritol, penta(met)acrilato de tetrapentaeritritol, octa(met)acrilato de tetrapentaeritritol y aductos de óxido de etileno y/o de óxido de propileno de los mismos (en la fórmula (1) mostrada anteriormente, R^1 es un grupo etileno y/o un grupo propileno). De entre todos estos, se utilizan adecuadamente uno o dos o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hepta(met)acrilato de tripentaeritritol, octa(met)acrilato de tripentaeritritol y aductos de óxido de etileno y/o de óxido de propileno del mismo, a fin de ajustar la viscosidad de una composición de resina y la dureza de las placas de impresión a intervalos apropiados, y a fin de desarrollar efectos que satisfagan simultáneamente la durabilidad y la resistencia a la abrasión superficial de las placas de impresión. Desde este mismo punto de vista, se utilizan más adecuadamente uno o dos o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hepta(met)acrilato de tripentaeritritol y octa(met)acrilato de tripentaeritritol. Si se utiliza, como compuesto etilénicamente insaturado polifuncional, un producto obtenido haciendo reaccionar un polipentaeritritol indicado como ejemplo o un producto de adición de óxido de etileno u óxido de propileno del polipentaeritritol con ácido (met)acrílico, el contenido de hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, y de un aducto de óxido de etileno y/o de óxido de propileno del mismo, está comprendido preferentemente entre el 50% y el 100% en masa, y más preferentemente entre el 60% y el 100% en masa.

55 Como compuesto etilénicamente insaturado polifuncional, también se utiliza adecuadamente un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional a base de uretano, que se obtiene haciendo reaccionar un poliisocianato con agentes de (met)acrilación, que son compuestos (met)acrílicos que tienen, cada uno, un grupo hidróxido activo.

Un ejemplo específico del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional a base de uretano incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):

[Fórmula 4]



en la que R^2 representa un grupo hidrocarburo alifático saturado divalente; X^2 representa un grupo (met)acrilóilo, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente; Y representa un residuo de poliisocianato; y p representa un número entero de 0 o 1 o más, q representa un número entero de 0 o 1 o más y r representa un número entero de 2 o más; en este contexto, una pluralidad de X^2 pueden ser iguales o diferentes, y 6 o más de ellos representan grupos (met)acrilóilo.

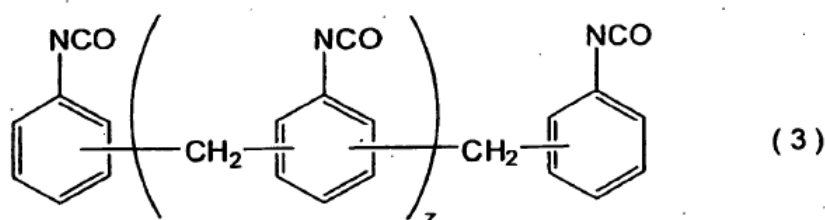
Preferentemente, en la fórmula general (2) anterior, el grupo hidrocarburo alifático saturado divalente R^2 representado es un grupo alquileo. Específicamente, entre los grupos alquileo se incluyen, por ejemplo, un grupo etileno, un grupo 1,2-propileno, un grupo 1,3-propileno, un grupo tetrametileno y un grupo 1,2-butileno. De entre todos estos, resultan preferentes un grupo etileno y un grupo 1,2-propileno. El más preferente es un grupo etileno, a fin de asegurar la dispersabilidad de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional en una solución de lavado acuosa.

Preferentemente, en la fórmula general (2) anterior, el grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente X^2 representado es un grupo alquilo. Entre los grupos alquilo se incluyen, por ejemplo, grupos alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con de 1 a 10, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Más específicamente, se incluyen, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, un grupo octilo y un grupo 2-etilhexilo.

En la fórmula general (2) anterior, el residuo de poliisocianato Y representa un residuo obtenido eliminando grupos isocianato de un poliisocianato; por ejemplo, si el poliisocianato es diisocianato de hexametileno, el residuo representa un grupo hexametileno. Si Y representa un residuo de poliisocianato, el compuesto representado por la fórmula general (2) anterior es un compuesto (met)acrílico sintetizado a partir de un compuesto de poliisocianato y que presenta enlaces uretano.

En la fórmula general (2) anterior, entre los ejemplos específicos de residuos de poliisocianato se incluyen residuos obtenidos mediante la eliminación de grupos isocianato de diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de tolidina, diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de trans-ciclohexano, diisocianato de xilileno, diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de lisina, triisocianato de éster de lisina, diisocianato de isoforona, triisocianato de tolileno, triisocianato de trifenilmetano, tiosulfato de tris(isocianatofenilo), triisocianato de 1,6,11-undecano, 1,8-diisocianato-4-isocianato-metiloctano, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, triisocianato de bicicloheptano, trímero de diisocianato de hexametileno y un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3):

[Fórmula 5]



en la que Z representa un número entero de 1 o más.

Entre todos estos, a fin de ajustar la viscosidad de una composición de resina y la dureza de las placas de impresión en las regiones apropiadas, son preferentes los residuos obtenidos mediante la eliminación de grupos isocianato de diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de hexametileno, diisocianato de

isoforona, triisocianato de tolileno, triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,6,11-undecano, triisocianato de 1,3,6-hexametileno y trímero de diisocianato de hexametileno.

En la fórmula general (2) anterior, el valor de p es un número entero de 0 o 1 o más, y preferentemente es de 0 a 3; el valor de q es 0 o 1 o más, y preferentemente es de 0 a 3. Ajustar los valores de p y q dentro de estos intervalos resulta adecuado para mejorar la dispersabilidad de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional en una solución de lavado acuosa y para proporcionar flexibilidad a las placas de impresión.

En la fórmula general (2) anterior, el valor de r es de 2 o más, preferentemente de 2 a 6, y más preferentemente de 2 o 3;

Ajustar un valor de r comprendido entre el intervalo de 2 a 6 resulta preferente para alcanzar el intervalo de números preferentes de grupos (met)acrílicos contenidos en una molécula de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional, representado por la fórmula general (2) anterior, y para desarrollar la flexibilidad, la durabilidad y la resistencia a la abrasión superficial de las placas de impresión.

El compuesto etilénicamente insaturado polifuncional representado por la fórmula general (2) anterior es, adecuadamente, un compuesto producido por una reacción de adición de agentes de (met)acrilación compuestos, cada uno, por un compuesto poli(met)acrilato de (poli)pentaeritritol que tiene un grupo hidróxido y/o un (met)acrilato de un aducto de óxido de alquileo de (poli)pentaeritritol que tiene un grupo hidróxido, con un poliisocianato. Entre dichos compuestos etilénicamente insaturados polifuncionales se incluyen, por ejemplo, aductos de tri(met)acrilato de pentaeritritol y diisocianato de hexametileno (hexafuncional), aductos de tri(met)acrilato de pentaeritritol y diisocianato de tolileno (hexafuncional), aductos de tri(met)acrilato de pentaeritritol y diisocianato de isoforona (hexafuncional), aductos de tri(met)acrilato de pentaeritritol y triisocianato de tolileno (nonafuncional), aductos de penta(met)acrilato de dipentaeritritol y diisocianato de hexametileno (decafuncional), aductos de penta(met)acrilato de dipentaeritritol y triisocianato de tolileno (pentadecafuncional), aductos de penta(met)acrilato de dipentaeritritol y trímero de diisocianato de hexametileno (pentadecafuncional) y aductos de hepta(met)acrilato de tripentaeritritol y trímero de diisocianato de hexametileno (heneicosafuncional), y los mismos se utilizan adecuadamente.

Como compuesto etilénicamente insaturado polifuncional a base de uretano, además de los compuestos representados por la fórmula general (2) anterior, pueden utilizarse adecuadamente compuestos que se obtienen por la reacción de adición de compuestos, tales como (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxietilo, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de ditrimetilolpropano y di(met)acrilato de pentaeritritol, con los poliisocianatos mencionados anteriormente y cuyos grupos (met)acrilóilo se ajustan a 6 o más.

Además, como compuesto etilénicamente insaturado polifuncional, también pueden utilizarse adecuadamente oligómeros de poliéster que son (met)acrilatos de polialcoholes producidos por una reacción entre un ácido polibásico y un polialcohol, (met)acrilatos de compuestos hiperramificados (por ejemplo, oligómeros de acrilato de poliéster hiperramificados) obtenidos mediante la incorporación de grupos (met)acrilóilo a grupos hidróxido activos de diversos tipos de compuestos hiperramificados a través de una transesterificación, compuestos en los que un compuesto que presenta un grupo isocianato y un grupo (met)acrilóilo en una molécula, tal como isocianato de (met)acrilóiloetilo, se incorpora adicionalmente con un grupo (met)acrilóilo a través de una reacción de uretanación, y similares. Estos compuestos son preferentes desde el punto de vista de resolver de manera eficaz y segura los problemas según la presente invención.

El compuesto hiperramificado es un compuesto que presenta una estructura hiperramificada. En el presente documento, "estructura hiperramificada" se refiere a una estructura química representada por la repetición de una unidad constituyente, que no es una cadena lineal o una estructura cíclica, sino una estructura radial o esférica.

Un ejemplo específico de dichos compuestos hiperramificados incluye un compuesto hiperramificado que presenta grupos hidróxido terminales polivalentes, obtenidos a partir de un compuesto de oxetano que tiene una estructura de éter de anillo de cuatro miembros (véase Kudo, "Hybrid type Hyperbranched Polymer—Synthesis and Properties of Photofunctional Hyperbranched Polymer—", Kobunshi, The Society of Polymer Science, Japón, 2007, vol. 56, mayo, p. 334-337), y Bolton (marca registrada, polioli de poliéster dendrítico, fabricado por Perstorp Corp.) tipo H2003 (tipo de 12 hidróxidos), tipo H2004 (tipo de 6 hidróxidos), tipo H311 y tipo P500.

Con respecto a los compuestos etilénicamente insaturados polifuncionales mencionados anteriormente, a fin de eliminar el desarrollo de pegajosidad en caso de utilización repetida de las placas de impresión producidas, los siguientes productos pueden utilizarse, preferentemente, como compuestos que tienen 6 o más grupos (met)acrilóilo en una molécula, aunque los detalles de su estructura química no están claros.

Fabricada por Daicel-Cytec Co., Ltd.; EBECRYL220, EBECRYL1290, KRM8200, EBECRYL5129, EBECRYL8301, EBECRYL450, EBECRYL1830, EBECRYL851, EBECRYL1870 y similares

Fabricada por San Nopco Ltd.; NOPCOMER4612, PHOTOMER5007 y similares

Fabricada por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.; NK Oligo U-6HA, NK Oligo U-15HA, NK Oligo N-6A y similares

- 5 Fabricada por Sartomer Co., Inc.; CN968, CN9006, CN9010, CN975, CN997, CN293, CN2297A, CN2300, CN2301, CN2302, CN2303, CN2304 y similares

Fabricada por Toagosei Co., Ltd.; Aronix M-1960, Aronix M-9050 y similares

- 10 El contenido de dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional en una composición de resina fotosensible es de 0,1 partes a 10 partes en masa, y preferentemente de 1 parte a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente (a) descrito anteriormente. Ajustar el contenido de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional a 0,1 partes en masa o más permite mejorar la resistencia a la abrasión de la superficie de la placa de impresión. Por otro lado, ajustar dicho contenido a 10 partes en masa o menos es adecuado para satisfacer la flexibilidad requerida por las placas de impresión flexográfica. El componente (b) descrito anteriormente se utiliza individualmente o combinando dos o más de ellos.

- 15 Entre los iniciadores de fotopolimerización del componente (c) descrito anteriormente se incluyen, por ejemplo, benzoína, éteres alquílicos de benzoína, tales como éter etílico de benzoína, éter n-propílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína y éter isobutílico de benzoína, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, benzofenona, bencilo, diacetilo, sulfuro de difenilo y 9,10-antraquinona. Los mismos pueden utilizarse individualmente o combinando dos o más de ellos.

- 20 En este contexto, el componente (c) se utiliza preferentemente combinado con un sensibilizador a fin de mejorar su reactividad. Entre dichos sensibilizadores se incluyen, por ejemplo, aminas, tales como trietanolamina, metildietanolamina, triisopropanolamina, cetona de Michler, 4,4'-dietilaminofenona y 4-dietilaminobenzoato de etilo; y colorantes, tales como eosina y tiosina. Particularmente, si se utiliza un iniciador del tipo de extracción de hidrógeno, tal como la benzofenona, como componente (c) descrito anteriormente, se utiliza preferentemente un sensibilizador de este tipo.

- 25 El contenido de componente (c) descrito anteriormente en una composición de resina fotosensible está comprendido entre 0,01 partes y 10 partes en masa, y preferentemente entre 0,1 partes y 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente (a). Ajustar el contenido del componente (c) dentro de este intervalo resulta adecuado para equilibrar favorablemente la estabilidad en almacenamiento, una velocidad de fotocurado deseada y las propiedades físicas de los productos curados de resina de una composición de resina fotosensible.

- 30 Según se requiera, una composición de resina fotosensible, de acuerdo con la realización, se puede mezclar adicionalmente con inhibidores de la polimerización térmica, absorbentes de ultravioleta, estabilizantes ópticos, colorantes, pigmentos, lubricantes, sustancias de carga inorgánicas, plastificantes y similares.

- 35 Una composición de resina fotosensible líquida, según la realización, se puede utilizar también como capa de cobertura de una placa recubierta, dado que puede desarrollar excelentes propiedades superficiales. Es decir, en un procedimiento de fabricación de una placa de impresión, en el que se laminan dos o más composiciones de resina para obtener un cuerpo formado, y en el que las mismas se integran mediante exposición, la composición de resina fotosensible líquida, según la realización, puede utilizarse como capa de cobertura situada en la superficie de la placa; y una resina fotosensible líquida obtenida mediante la tecnología convencional puede utilizarse como resina de base, que ocupa la región de la capa inferior.

- 40 Las placas de impresión flexográfica producidas utilizando una composición de resina fotosensible, según la realización, se utilizan favorablemente, especialmente como placas de impresión flexográfica para láminas de cartón corrugado, placas de impresión flexográfica para impresión normal y placas de impresión flexográfica para sellos.

- 45 La dureza Shore A, medida a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 70%, que es un índice de la flexibilidad requerida por las placas de impresión flexográfica, está comprendida preferentemente entre 10 y 50, y más preferentemente entre 10 y 40. La dureza se puede seleccionar adecuadamente en función de los materiales sobre los que se pretende imprimir y de la calidad de impresión requerida. Ajustar la dureza Shore A a un valor de 10 o mayor es adecuado desde el punto de vista de eliminar las tensiones de los relieves sometidos a la presión de impresión y de reducir el riesgo de que la lectura de los caracteres se vea dificultada por el hecho de que las imágenes impresas se vuelven borrosas. Por el contrario, ajustar la dureza Shore A a un valor de 50 o menor es adecuado desde el punto de vista de transferir totalmente las tintas. La dureza Shore A se mide por el mismo procedimiento descrito en los ejemplos posteriores.

[Procedimiento de producción de una placa de impresión flexográfica]

- 50 Un procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica, según la realización, comprende las etapas correspondientes a los siguientes puntos (A) a (C).

(A) Una etapa de formación de sitio curado, que consiste en exponer una superficie de un cuerpo formado a partir de una composición de resina fotosensible, según la realización, para formar un sitio curado dentro de la superficie del cuerpo formado.

(B) Una etapa de revelado, que consiste en revelar el sitio curado con una solución de lavado tras la etapa de formación del sitio curado.

(C) Una etapa de irradiación con luz activa (que se describe como "etapa postexposición" en algunos casos), que consiste en irradiar una superficie del sitio curado revelado con luz activa tras la etapa de revelado.

El procedimiento de producción de una placa de impresión flexográfica puede comprender, además, tras la etapa (C) descrita anteriormente, (D) una etapa de secado, que consiste en secar el sitio curado.

La etapa (A) es una etapa que comprende irradiar una superficie de un cuerpo formado a partir de una composición de resina fotosensible, según la realización, con luz activa a través de una capa de máscara (por ejemplo, una capa de película negativa o una capa que tiene una capa de ablación formada por láser infrarrojo o similar) dispuesta en la superficie a fin de someter selectivamente a fotocurado los sitios donde deben formarse capas en relieve. La capa de máscara se dispone con una forma tal que los sitios donde deben formarse capas en relieve de la superficie del cuerpo formado se pueden irradiar selectivamente con la luz activa. Las fuentes de luz activas utilizadas en la realización son, preferentemente, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara fluorescente ultravioleta, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de xenón, una lámpara de zirconio y la luz solar.

La etapa (A) puede comprender una etapa de formación, en la que la composición de resina fotosensible mencionada anteriormente se forma con un determinado espesor, por ejemplo en forma de película, sobre un material de base en el interior de un aparato adecuado (máquina de producción de placas). En este caso, la etapa (A) puede denominarse etapa de formación y exposición.

Dicha etapa de formación y exposición incluye, por ejemplo, las etapas correspondientes a los siguientes puntos (A1) a (A3).

(A1) Una etapa de formación de capa fotosensible, en la que se coloca una película negativa sobre una placa de vidrio que transmite la radiación ultravioleta (placa de vidrio inferior); la película negativa se cubre con una película protectora fina; a continuación, se extiende sobre la misma una composición de resina fotosensible líquida; se lamina sobre la misma una película de base, que se convertirá en un soporte, mediante un espaciador, de modo que la composición de resina fotosensible tiene un cierto espesor de placa; y por último se comprime sobre la película de base una placa de vidrio que transmite la radiación ultravioleta (placa de vidrio superior), formándose una capa fotosensible. Si se forman placas de impresión (con un espesor de 4 mm o mayor) como las que se utilizan en la impresión de cartón corrugado, a fin de complementar la resistencia del relieve contra la presión de impresión durante la impresión, se forma preferentemente una capa de conservación que se convertirá en una base sobre la parte de capa fotosensible situada sobre el lado de la placa de vidrio superior. En este caso, antes de la exposición del relieve, se intercala una película negativa adecuada (una película de enmascaramiento) entre la placa de vidrio superior y la película de base, a fin de formar la capa fotosensible.

(A2) Una etapa de exposición posterior, tras la etapa de formación de la capa fotosensible, en la que una capa de resina curada fina y uniforme (es decir, una capa que forma una parte de suelo (capa depositada posterior)) se deposita sobre toda la superficie en el lado de la película de base de la placa por irradiación con luz activa (por ejemplo, luz con una distribución de longitudes de onda de 300 nm o más) mediante una fuente de luz activa, tal como una lámpara fluorescente ultravioleta, por el lado de la placa de vidrio superior, a través de la película de base. Si la película de enmascaramiento está dispuesta en la etapa de formación de la capa fotosensible, se forma una capa de conservación por una exposición similar. En este caso, la etapa se denomina etapa de exposición de enmascaramiento.

(A3) Una etapa de exposición de formación de relieve, tras la etapa de exposición posterior o la etapa de exposición de enmascaramiento, en la que la capa fotosensible se irradia con la misma luz activa que para el lado de vidrio superior desde el lado de vidrio inferior a través de una película negativa, a fin de formar imágenes.

Si la capa de conservación se forma en la etapa de exposición de enmascaramiento, uno de los modos preferentes consiste en eliminar la película de enmascaramiento tras la etapa de exposición de formación de relieve y llevar a cabo la etapa de exposición posterior, a fin de formar una capa posterior depositada sobre toda la superficie de la película de base.

Preferentemente, la solución de lavado que se utiliza en la etapa (B) descrita anteriormente es una solución acuosa de tensioactivo. En este caso, con respecto al tipo y la composición de los tensioactivos, se selecciona un tensioactivo óptimo para las propiedades de la resina que se pretende utilizar. Pueden aplicarse procedimientos de

revelado, incluidos un procedimiento en el que una placa de resina fotosensible curada, obtenida por exposición, se sumerge en una solución de revelado, un procedimiento en el que se pulveriza una solución de revelado sobre una placa de resina fotosensible curada, obtenida por exposición, mediante una boquilla de pulverización, y un procedimiento en el que una resina sin curar, hinchada por la inmersión o la pulverización, se raspa con un cepillo.

Preferentemente, el tensioactivo es un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico desde el punto de vista de la capacidad de lavado de microporciones y de la resistencia de la solución de lavado.

Entre los componentes aniónicos del tensioactivo aniónico se incluyen, por ejemplo, sulfonatos de alquilbenceno lineales, ácidos α -olefinsulfónicos, sulfosuccinatos de dialquilo, ácido sulfónico de éster de ácido graso de alquilo inferior, ácidos alquilsulfúricos, ácidos alquil éter sulfúricos, ácidos grasos saturados o insaturados y productos de adición de polioxialquilenos de los mismos. Por otro lado, entre los componentes contracatiónicos de estos componentes aniónicos se incluyen, por ejemplo, iones de metales alcalinos, tales como iones de sodio y iones de potasio, y iones de alcanolamina, tales como iones de amonio, monoetanolamina y dietanolamina.

Entre los tensioactivos no iónicos se incluyen, por ejemplo, éteres alquílicos de polioxialquilenos, éteres alquénlicos de polioxialquilenos, éteres alquilfenílicos de polioxialquilenos, éteres alquenilfenílicos de polioxialquilenos, éteres estirilfenílicos de polioxialquilenos, polioxialquilenalquilaminas, polioxialquilenalquenilaminas, polioxialquilenalquilamidas, polioxialquilenalquenilamidas y productos de adición de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno (tensioactivos de tipo Pluronic).

Preferentemente, la proporción de tensioactivo en la solución de lavado está comprendida entre el 0,2% y el 4,0% en masa, y más preferentemente entre el 0,5% y el 3,0% en masa. Ajustar esta proporción al 0,2% en masa o más es adecuado desde el punto de vista de asegurar una capacidad de lavado suficiente para obtener placas de impresión que puedan ser utilizadas en impresión. Ajustar esta proporción al 4,0% en masa o menos puede contribuir a reducir la acción, exhibida por el tensioactivo que penetra en la superficie de la resina curada, de inhibir la reacción de curado mediante la postexposición, que se describe a continuación, para reducir la pegajosidad de la superficie de la placa de impresión.

Preferentemente, la solución de lavado se mezcla con un agente de extracción de hidrógeno desde el punto de vista de reducir eficazmente la pegajosidad de la superficie de la placa de impresión. En el presente documento, el término "agente de extracción de hidrógeno" se refiere a un compuesto que puede extraer átomos de hidrógeno en otros compuestos por irradiación con luz activa.

Preferentemente, la proporción de dicho agente de extracción de hidrógeno en la solución de lavado está comprendida entre el 0,01% y el 0,5% en masa, y más preferentemente entre el 0,03% y el 0,3% en masa. Ajustar la proporción al 0,01% en masa o mayor es preferente desde el punto de vista de desarrollar favorablemente un efecto de eliminación de la pegajosidad superficial. Ajustar la proporción al 0,5% en masa o menor es adecuado desde el punto de vista de asegurar la capacidad de lavado.

Entre los agentes de extracción de hidrógeno se incluyen, por ejemplo, benzofenonas, tales como benzofenona, o-benzoilbenzoato de metilo, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, sulfuro de 4-benzoil-4'-metildifenilo, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4-metilbenzofenona y 4,4'-dimetoxibenzofenona, antraquinona, 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2,4-dietiltioxantona y 2-clorotioxantona. Los mismos pueden utilizarse individualmente o combinando dos o más de ellos. Entre todos estos, las benzofenonas, particularmente la benzofenona, se utilizan adecuadamente desde el punto de vista de tener una alta eficiencia de iniciación de la reacción de extracción de hidrógeno por luz activa mediante una lámpara germicida económica como fuente de luz activa y de reducir la carga de la capacidad de lavado debido al uso de un agente de extracción de hidrógeno en una concentración baja.

El tensioactivo se selecciona, preferentemente, dando prioridad a la capacidad de lavado; y el agente de extracción de hidrógeno, dando prioridad a la eficacia de la reacción. En consecuencia, con la utilización de una solución de lavado con una capacidad de lavado favorable en una concentración baja se puede lograr la penetración de un agente de extracción de hidrógeno en un producto curado de resina y se pueden obtener propiedades superficiales más favorables para la postexposición, que se corresponden con un efecto muy bajo de protección contra la luz activa por el agente tensioactivo. Si el componente (a) es un prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster, es especialmente preferente la utilización de un tensioactivo que contenga una sal de metal alcalino de un ácido alquilbencenosulfónico lineal como componente principal.

La solución de lavado se puede mezclar adicionalmente, según las necesidades, con otros componentes opcionales. Entre dichos otros componentes opcionales se incluyen, por ejemplo, alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina; coadyuvantes ("builders"), tales como citratos, fosfatos y etilendiaminotetraacetatos; glicoles, tales como etilenglicol y propilenglicol, y alcoholes inferiores, tales como metanol y etanol, todos ellos destinados a mantener la estabilidad del líquido, y agentes hidrótrofos, tales como toluenosulfonatos y xilenosulfonatos; anticorrosivos, tales como benzotriazol; y conservantes, tales como benzoatos.

La etapa (C) es una etapa en la que, tras el revelado de la etapa (B), los sitios curados de una resina se irradian con luz activa con el propósito principal de promover la resistencia mecánica de las placas de impresión y eliminar la pegajosidad superficial. Como fuentes de luz de dicha luz activa (fuente de luz activa), se utilizan preferentemente, por ejemplo, fuentes de luz activa (por ejemplo, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de presión ultraalta, una lámpara fluorescente ultravioleta, una lámpara de arco de carbono y una lámpara de xenón) con una distribución de la región de longitudes de onda de 300 nm o mayor, utilizada para la exposición del relieve, fuentes de luz activa (por ejemplo, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara germicida y una lámpara de deuterio) con una distribución de la región de longitudes de onda de 200 nm a 300 nm, y fuentes de luz combinadas entre las mismas.

En el presente documento, como fuente de luz que se utiliza en el caso en el que la solución de lavado contiene un agente de extracción de hidrógeno, se selecciona preferentemente una fuente de luz activa con una distribución de la región de longitudes de onda capaz de activar eficazmente el agente de extracción de hidrógeno. En la realización, tal como se ha descrito anteriormente, como agente de extracción de hidrógeno se utilizan preferentemente benzofenonas. En este caso, como fuentes de luz se utilizan preferentemente fuentes de luz activa con una distribución de región de longitudes de onda de 200 nm a 300 nm.

Como sistemas de exposición en la etapa de postexposición, se pueden utilizar un sistema de exposición en agua, con el propósito de prevenir la inhibición de la reacción de polimerización por parte del oxígeno del aire, y un sistema de exposición en aire, en el que la exposición se lleva a cabo en el aire, es decir, no se adopta ninguna medida para inhibir el oxígeno. Entre todos estos, resulta preferente un sistema de exposición en agua desde el punto de vista de eliminar favorablemente el desarrollo de pegajosidad debido a la abrasión de la superficie de la placa.

La dosis de irradiación de luz activa en la etapa de postexposición, si se utiliza luz activa con una distribución de la región de longitudes de onda de 200 nm a 300 nm, está comprendida, preferentemente, entre 500 mJ/cm² y 5.000 mJ/cm², más preferentemente entre 1.000 mJ/cm² y 5.000 mJ/cm², y aún más preferentemente entre 2.000 mJ/cm² y 3.500 mJ/cm². Ajustar la dosis de irradiación de luz activa a 500 mJ/cm² o más es adecuado desde el punto de vista de eliminar suficientemente la pegajosidad superficial y de mantener la falta de pegajosidad incluso en caso de impresiones repetidas. Ajustar la dosis de irradiación de luz activa a 5.000 mJ/cm² o menos es adecuado desde el punto de vista de reducir la posibilidad de aparición de pegajosidad causada por microfisuras generadas sobre la superficie de la placa de impresión. La dosis de irradiación de luz activa en la realización es un valor calculado a partir de la intensidad de irradiación y el tiempo de irradiación a una longitud de onda de 250 nm, medidos mediante un dispositivo de medición de rayos ultravioleta fabricado por ORC Producing Co., Ltd., "UVM02".

La etapa (D) es una etapa de secado de la humedad adherida a la superficie de una placa de resina fotosensible curada en la etapa (B) y la etapa (C) del sistema de exposición en agua. El secado en una etapa de secado de este tipo se lleva a cabo, preferentemente, utilizando un secador de aire caliente adecuado de tipo carcasa.

El procedimiento de producción de placas de impresión flexográfica descrito anteriormente puede incluir, además, otras etapas. Por ejemplo, se puede aplicar adecuadamente un procedimiento de fabricación de placas de impresión dado a conocer en la patente japonesa n^o 3592336, que comprende una etapa en la que se hace penetrar un agente de extracción de hidrógeno en una superficie de la placa tras la etapa (B) y en el que, a continuación, se lleva a cabo la etapa (C).

Preferentemente, la pegajosidad de la superficie de la placa de impresión flexográfica descrita anteriormente tiene, justo después de la producción, un valor del grado de pegajosidad, para la evaluación de pegajosidad que se describe más adelante, de 50 g o menor, y más preferentemente de 30 g o menor. Por otro lado, preferentemente, la pegajosidad de la superficie de la placa de impresión tras un ensayo de abrasión, que se muestra a continuación, tiene un valor del grado de pegajosidad comprendido entre 0 g y 100 g, más preferentemente entre 0 g y 75 g, y aún más preferentemente entre 0 g y 50 g. Es probable que un grado de pegajosidad, que indica la pegajosidad de una superficie de placa de impresión tras un ensayo de abrasión, de 100 g o menor elimine los problemas causados por los polvos de papel incluso después de utilizar una placa de impresión en aproximadamente 1.000.000 impresiones como placa de impresión de cartón corrugado.

La pegajosidad, tras un ensayo de abrasión como el que se describe a continuación, es una pegajosidad que reproduce la pegajosidad de la superficie de una placa de impresión utilizada para la impresión real, y que reproduce la pegajosidad de la superficie de la placa tras aproximadamente 1.000.000 impresiones, requeridas por los talleres de impresión de cartón corrugado y similares.

En el presente documento, el "grado de pegajosidad" se mide tal como sigue en la realización.

[Evaluación de la pegajosidad justo después de la producción, y evaluación de la pegajosidad tras el ensayo de abrasión]

(1) Se fabrica por un procedimiento predeterminado una placa de impresión flexográfica de 7 mm de espesor y que presenta una región de imagen maciza (relieve para la impresión cuya superficie es enteramente lisa y que no

presenta ningún seno) de 15 cm cuadrados o más y formada sobre un soporte (película de base). Se recorta un disco de 10 cm de diámetro en dicha placa de impresión flexográfica y se dispone un orificio pasante de 5 mm cuadrados en la parte central del disco circular, a fin de obtener una placa de muestra.

(2) Para evaluar la pegajosidad justo después de la producción de la placa de impresión, se utiliza un medidor de pegajosidad (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.). Se prepara un adherente en el que se pega una película de poliéster sobre la superficie circunferencial de un disco circular de aluminio de 50 mm de diámetro y 13 mm de espesor. El adherente se coloca sobre la placa de muestra, de tal modo que la película de poliéster y la superficie en relieve de la placa de muestra se ponen en contacto, y se aplica una carga de 500 g sobre el adherente y se deja reposar durante 4 s. A continuación, se tira hacia arriba del adherente a una velocidad de 30 mm por minuto y la fuerza de pegajosidad es leída por un medidor de presión-tracción en el momento en el que el adherente se separa de la superficie en relieve. La medición se lleva a cabo en cuatro puntos arbitrarios y se determina un entero en unidades de 10 g cercano a una media aritmética de las fuerzas de pegajosidad en dichos cuatro puntos como el grado de pegajosidad (g) justo después de la producción de la placa de impresión.

(3) El ensayo de abrasión se lleva a cabo como sigue. Se fija un anillo de abrasión CALIBRADE® modelo H-38 (fabricado por Taber Industries) en la ubicación predeterminada de un medidor de abrasión Taber (fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.); se coloca una carga de 1 kg en el brazo; y la placa de muestra se coloca sobre la mesa giratoria.

(4) Como solución sonda para simular la influencia de un disolvente de tinta sobre la superficie de una placa, se prepara una solución acuosa compuesta por 16 partes en masa de dietilenglicol, 6 partes en masa de trietanolamina, 6 partes en masa de etanol y 72 partes en masa de agua. Esta solución sonda se vierte gota a gota sobre la superficie de la placa de muestra con un cuentagotas, de modo que se recubre toda la superficie de la placa de muestra.

(5) El anillo de abrasión unido al medidor de abrasión se hace descender y se coloca sobre la placa de muestra, y la placa de muestra se hace girar a una velocidad de 60 rpm. En este momento, dado que la solución sonda se ve expulsada de la región de tipo rosquilla de la placa de muestra que se pone en contacto con el anillo de abrasión y la cantidad de solución sonda entre el anillo de abrasión y la placa de muestra disminuye, la solución sonda vuelve a introducirse gota a gota con un cuentagotas desde encima del anillo de abrasión una vez por cada cien rotaciones de la placa de muestra.

(6) El ensayo de abrasión finaliza cuando se ha hecho rotar la placa de muestra aproximadamente mil quinientas veces; la solución sonda adherida a la placa de muestra se limpia con una tela no tejida; y la placa de muestra se seca en un secador a 60°C durante 10 min.

(7) La muestra secada se deja reposar en el aire a temperatura ambiente durante 30 min y la temperatura se hace disminuir. Con respecto a la región de la superficie de la placa de muestra sobre la que ha pasado el anillo de abrasión, por el mismo procedimiento que en el punto (2) descrito anteriormente, las fuerzas de pegajosidad se miden en cuatro puntos arbitrarios y se determina un entero en unidades de 10 g cercano a la media aritmética como el grado de pegajosidad (g) tras el ensayo de abrasión.

La resistencia al agrietamiento con muesca de una placa de impresión flexográfica, como resistencia al agrietamiento con muesca indicada en la evaluación de resistencia al agrietamiento con muesca que se describe a continuación (un procedimiento de acuerdo con un procedimiento descrito en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública 04-95959), es preferentemente de 20 s o mayor, más preferentemente de 30 s o mayor, y aún más preferentemente de 45 s o mayor. Ajustar la resistencia al agrietamiento con muesca a un valor de 20 s o mayor es adecuado desde el punto de vista de alcanzar favorablemente la durabilidad necesaria para la impresión de cartón corrugado. Es decir, en algunos casos, las pequeñas ralladuras (muescas) en la superficie de la placa de impresión flexográfica crecen hasta la rotura de los relieves debido a la flexión durante el manejo de la placa. Habitualmente, las placas de impresión de cartón corrugado son grandes y el grado de flexión y deformación durante el manejo de la placa es grande. Por consiguiente, si se utiliza una placa de impresión flexográfica, tal como una placa de impresión de cartón corrugado, dicha placa debe tener una resistencia con muesca especialmente favorable. Una resistencia al agrietamiento con muesca del orden de 45 s o mayor tiene una durabilidad tan favorable que no se puede apreciar una diferencia significativa en su uso práctico.

Para ajustar la resistencia al agrietamiento con muesca a un valor de 20 s o mayor, puede aplicarse un procedimiento en el que, como prepolímero de poliuretano del componente (a), se selecciona un polímero con un peso molecular promedio en número comprendido entre 5.000 y 70.000 descrito anteriormente; se aplica un procedimiento en el que, como polioli relevante para el componente (a), se utiliza un polioli de poliéster; y un procedimiento en el que se mezclan un diol de poliéter y un diol de poliéster relevantes para el componente (a), cada uno de ellos con un peso molecular promedio en número de 1.000 o mayor, y se utilizan en un intervalo de razones molares (diol de poliéter/diol de poliéster) comprendido entre 1/2 y 2/1.

En este contexto, la "resistencia al agrietamiento con muesca" se mide como sigue en la presente realización.

[Evaluación de la resistencia al agrietamiento con muesca]

(1) Se fabrica por un procedimiento predeterminado una placa de impresión flexográfica de 7 mm de espesor y que presenta una región de imagen maciza (relieve para la impresión cuya superficie es enteramente lisa y que no presenta ningún seno) de 15 cm cuadrados o más y formada sobre un soporte (película de base). Se recortan tres fragmentos como placas de muestra en forma de tiras de 2 cm de ancho y 5 cm de longitud en la placa de impresión flexográfica, y con un cúter se practica un corte en estría (muesca) con una profundidad comprendida entre 0,8 mm y 1,2 mm en la parte central en la dirección longitudinal de cada una de las placas de muestra.

(2) Ambos extremos en la dirección longitudinal de la placa de muestra se sujetan suavemente entre los dedos de una mano, de tal manera que la placa de muestra está ligeramente deformada, con el corte en estría situado en la parte convexa. Se aplica un dedo de la otra mano al soporte, de modo que dicho soporte, situado en la cara posterior del corte en estría de la placa de muestra, se flexiona justo por debajo del corte, y la placa de muestra se flexiona rápidamente y se apoya de manera que el propio soporte flexionado contacta íntimamente con la forma y la mantiene.

(3) Se mide el tiempo, en unidades de segundo, desde el momento en el que se flexiona la placa de muestra hasta que una grieta generada a partir del corte en estría alcanza el soporte.

(4) La misma medición se lleva a cabo en las tres placas de muestra, y se determina un número entero en unidades de 5 segundos cercano a una media aritmética de los resultados de la medición como resistencia al agrietamiento con muesca (s).

Ejemplos

A continuación, se describe más específicamente la realización mediante ejemplos y ejemplos comparativos, aunque la realización no está limitada a los ejemplos descritos a continuación sin apartarse de su esencia.

[Ejemplo de producción 1] Producción de un prepolímero de poliuretano insaturado A

A 2.000 g de un diol de copolímero de bloque de poli(oxietileno (EO)-oxipropileno (PO)) (índice de hidroxilo: 44 mg de KOH/g, contenido de EO: 30% en masa, en lo sucesivo abreviado "PL2500") se añadieron 40 ppm en masa de dilaurato de dibutilestano (en lo sucesivo, abreviado "BTL"); y la mezcla se agitó a 40°C hasta que se volvió homogénea. A la mezcla obtenida se le añadieron 149 g de diisocianato de tolieno (en adelante, abreviado "TOI") y se volvió a agitar. Cuando la mezcla se volvió homogénea, se calentó a 80°C y, a continuación, se dejó reaccionar aproximadamente de 4 a 5 horas para preparar un precursor de prepolímero con grupos isocianato en sus dos extremos. Al precursor de prepolímero se añadieron 137 g de un monometacrilato de poli(oxipropileno)glicol (peso molecular promedio: 380, nombre comercial: "PPM", fabricado por NOF Corp.) y 69 g de metacrilato de hidroxipropilo (nombre comercial: "HP", fabricado por NOF Corp.), y se dejaron reaccionar durante aproximadamente 2 horas. Se extrajo una parte de los productos de reacción de la composición obtenida y se confirmó mediante un espectrómetro de IR que los grupos isocianato habían desaparecido. De este modo, se obtuvo un prepolímero de poliuretano insaturado A.

La medición por GPC del prepolímero de poliuretano insaturado A se llevó a cabo tal como se describe a continuación, y el resultado fue que las macromoléculas originadas a partir de los componentes del prepolímero tenían un peso molecular promedio en número de 33.500, y que la composición tenía un contenido de macromoléculas del 93% en masa.

[Medición por GPC]

La medición por GPC del prepolímero de poliuretano insaturado producido se llevó a cabo en las siguientes condiciones para determinar el peso molecular promedio en número en términos de poliestireno. Por otro lado, utilizando la relación de áreas del pico (%) obtenida en la medición por GPC, se determinó el contenido de macromoléculas originadas a partir de los componentes del prepolímero de poliuretano insaturado, excluyendo el HP y el PPM sin reaccionar del HP y el PPM añadidos en exceso en la producción.

Equipo: "HLC-8220GPC", fabricado por Tosoh Corp.

Columna: "TSLgelGMHXL", fabricada por Tosoh Corp.

Disolvente: tetrahidrofurano

Caudal: 1 ml/min

Cantidad inyectada: 100 µl

Detector: detector de índice de refracción

Patrones para la curva de calibración: poliestirenos (pesos moleculares: 500 a 1.260.000).

Muestra: solución en tetrahidrofurano al 0,3% en masa

[Ejemplo de producción 2] Producción de un prepolímero de poliuretano insaturado B

A una mezcla de 900 g de un diol de poli(adipato de propilenglicol) (índice de hidroxilo: 44 mg de KOH/g) y 1.100 g de PL2500 se le añadieron 30 ppm en masa de BTL; y la mezcla se agitó a 40°C hasta que se volvió homogénea. A la mezcla obtenida se le añadieron 155 g de TDI y se volvió a agitar. Cuando la mezcla se volvió homogénea, se calentó a 80°C y, a continuación, se dejó reaccionar aproximadamente de 4 a 5 horas para preparar un precursor de prepolímero con grupos isocianato en sus dos extremos. Al precursor de prepolímero se le añadieron 259 g de PPM y 136 g de HP, y se dejaron reaccionar durante aproximadamente 2 horas. Se extrajo una parte de los productos de reacción de la composición obtenida y se confirmó mediante un espectrómetro de IR que los grupos isocianato habían desaparecido. De este modo, se obtuvo un prepolímero de poliuretano insaturado B.

La medición por GPC del prepolímero de poliuretano insaturado B se llevó a cabo tal como se ha descrito anteriormente, y el resultado fue que las macromoléculas originadas a partir de los componentes del prepolímero tenían un peso molecular promedio en número de 21.000, y que la composición tenía un contenido de macromoléculas del 87% en masa.

[Ejemplo de producción 3] Producción de un prepolímero de poliuretano insaturado C

A una mezcla de 1.000 g de un diol de poli(adipato de 3-metil-1,5-pentanodiol) (índice de hidroxilo: 37 mg de KOH/g) y 1.000 g de PL2500 se le añadieron 30 ppm en masa de BTL; y la mezcla se agitó a 40°C hasta que se volvió homogénea. A la mezcla obtenida se le añadieron 144 g de TDI y se volvió a agitar. Cuando la mezcla se volvió homogénea, se calentó a 80°C y, a continuación, se dejó reaccionar aproximadamente de 4 a 5 horas para preparar un precursor de prepolímero con grupos isocianato en sus dos extremos. Al precursor de prepolímero se le añadieron 206 g de PPM y 181 g de HP, y se dejaron reaccionar durante aproximadamente 2 horas. Se extrajo una parte de los productos de reacción de la composición obtenida y se confirmó mediante un espectrómetro de IR que los grupos isocianato habían desaparecido. De este modo, se obtuvo un prepolímero de poliuretano insaturado C.

La medición por GPC del prepolímero de poliuretano insaturado C se llevó a cabo tal como se ha descrito anteriormente, y el resultado fue que las macromoléculas originadas a partir de los componentes del prepolímero tenían un peso molecular promedio en número de 23.000, y que la composición tenía un contenido de macromoléculas del 89% en masa.

[Ejemplo de producción 4] Producción de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D

En un matraz de vidrio de 3 l de volumen con cuatro bocas, equipado con un refrigerador de reflujo, un separador de agua, un tubo de introducción de aire, un termómetro y un agitador, se introdujeron 203 g de acrilato de metilo, 100 g de dipentaeritritol (pureza: 95% o mayor, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), 6,3 g de ácido 3-hidroxi-4-metil-bencenosulfónico, 12,6 g de ácido p-toluenosulfónico, 0,16 g de sulfato de cobre y, además, 140 g de tolueno como disolvente. La mezcla se agitó con introducción de nitrógeno gaseoso en el matraz y se calentó a 100°C durante 2 horas. A continuación, mientras se disminuía gradualmente la presión en el interior del sistema y se eliminaban por destilación el metanol producido por la transesterificación y el tolueno como disolvente, la reacción se llevó a cabo, finalmente, a 200 mmHg durante 6 horas. Una vez completada la reacción, se repitieron el lavado con una solución acuosa alcalina y una operación de neutralización a fin de obtener un acrilato de dipentaeritritol como producto de reacción.

Se llevó a cabo un análisis por medición mediante LC/MS del producto de reacción, tal como se describe a continuación, y luego se confirmó que el producto de reacción contenía hexaacrilato de dipentaeritritol (peso molecular: 578) y pentaacrilato de dipentaeritritol (peso molecular: 524) en una relación (relación de masas) comprendida entre 65 y 35. El producto de reacción se denominó compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D.

<Condiciones de la medición por LC/MS>

1) Condiciones de la LC (cromatografía líquida de alto rendimiento)

Muestra: 7 mg/l (disolvente: acetonitrilo/agua/metanol = 55/30/15)

Equipo: "1100 series", fabricado por Agilent Technologies

Columna: "Inertsil ODS-SP" (diámetro interior 2,1 mm x longitud 150 mm), fabricada por GL Sciences Inc.

Temperatura de la columna: 40°C

5 Detección: UV 220 nm

Caudal: 0,2 ml/min

10 Fase móvil: agua destilada (ácido fórmico al 0,05%) como líquido A, acetonitrilo como líquido B y líquido A/líquido B = 90/10

Gradiente de fase móvil: 0 a 20 min; A/B = 50/50, y 20 min; A/B = 0/100

15 Cantidad de muestra inyectada: 20 µl

2) Condiciones de la MS (espectrometría de masas)

Equipo: "LCQ", fabricado por Thermo Electron Corp.

20 Ionización: ESI

Modo: positivo

25 Intervalo de barrido: m/z = 150 a 2.000

[Ejemplo de producción 5] Producción de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional E

30 Se obtuvo un acrilato de un polipentaeritritol como producto de reacción, igual que en el ejemplo de producción 4, excepto porque se utilizó dipentaeritritol (pureza: 90%, fabricado por Kanto Chemical Co., Ltd.) en lugar de dipentaeritritol (pureza: 95% o mayor, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.).

35 Se llevó a cabo una medición por LC/MS del producto de reacción, y se confirmó que contenía el 3% en masa de tetraacrilato de pentaeritritol (peso molecular: 352), el 10% en masa de pentaacrilato de dipentaeritritol (peso molecular: 524), el 60% en masa de heptaacrilato de dipentaeritritol (peso molecular: 578), el 6% en masa de hexaacrilato de tripentaeritritol (peso molecular: 750), el 8% en masa de octaacrilato de tripentaeritritol (peso molecular: 804) y, además, aproximadamente el 10% en masa de componentes poliméricos con distribuciones de pesos moleculares cuyas estructuras no pudieron ser identificadas. El producto de reacción se denominó compuesto etilénicamente insaturado polifuncional E.

40 [Ejemplo de producción 6] Producción de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional F

45 Se introdujeron 500 g de dipentaeritritol (pureza: 90%, fabricado por Kanto Chemical Co., Ltd.) y 6 g de hidróxido de potasio en una instalación de reacción de gas a alta presión; tras reemplazar la atmósfera del interior de la instalación con nitrógeno, la mezcla se deshidrató al vacío a 120°C durante 60 min. A continuación, la mezcla se calentó a una temperatura comprendida entre 100°C y 130°C y se introdujeron a presión 685 g de óxido de propileno en la instalación durante aproximadamente 8 horas. A continuación, la reacción se continuó durante 2 horas a la misma temperatura, hasta que el contenido volátil fue del 0,1% o menor, y se purificó el producto de reacción. De este modo, se obtuvo un producto de adición de óxido de propileno de dipentaeritritol con 6 óxidos de propileno adicionados en cada molécula.

50 Se obtuvo un acrilato del producto de adición de óxido de propileno de dipentaeritritol como producto de reacción, igual que en el ejemplo de producción 4, excepto porque se utilizaron 235 g del producto de adición de óxido de propileno de dipentaeritritol preparado en lugar de 100 g de dipentaeritritol (pureza: 95% o mayor, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en el ejemplo de producción 4.

55 Se llevó a cabo una medición por LC/MS del producto de reacción. La identificación estructural exacta resultó difícil, pero, a partir de la comparación con el espectro de LC del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional B, se supuso que el producto de reacción presentaba principalmente una estructura en la que prácticamente la cantidad predeterminada de los óxidos de propileno se habían añadido al compuesto etilénicamente insaturado polifuncional B.

60 Es decir, el producto de reacción era una mezcla que contenía, como componente principal, un hexaacrilato (peso molecular: 926) del producto de adición de óxido de propileno de dipentaeritritol con 6 óxidos de propileno adicionados en cada molécula, y se denominó compuesto etilénicamente insaturado polifuncional F.

65

[Ejemplo 1]

El prepolímero de poliuretano insaturado A: 70 partes en masa, un metacrilato de un alcohol alifático (nombre comercial: "Light Ester L-45", fabricado por Yushiseihin Co., Ltd., en lo sucesivo, abreviado "L-45"): 14 partes en masa, PPM: 14 partes en masa, el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D: 1,8 partes en masa, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (en lo sucesivo, abreviado "DMPAP"): 0,6 partes en masa, y 2,6-di-t-butil-p-cresol (en lo sucesivo, abreviado "BHT"): 0,6 partes en masa, se agitaron y se mezclaron con calentamiento a 60°C, a fin de obtener una composición de resina fotosensible líquida.

Utilizando la composición de resina fotosensible líquida obtenida, se fabricó una placa de impresión flexográfica de forma secuencial mediante una etapa de formación y exposición, una etapa de revelado, una etapa de postrevelado y una etapa de secado, tal como se muestra a continuación.

1) Etapa de formación y exposición

Se formó una capa fotosensible provista de una capa de conservación, tal como en el punto (A1) descrito anteriormente, utilizando la composición de resina fotosensible líquida preparada. Luego, utilizando un dispositivo de formación de placas modelo ALF-213 (fabricado por Asahi Kasei Chemical Corp.), la capa fotosensible se expuso como en (A2) y (A3) descritos anteriormente, en unas condiciones de exposición correspondientes a una dosis de exposición de enmascaramiento de 500 mJ/cm² y una dosis de exposición del relieve de 650 mJ/cm² a fin de obtener una placa de resina fotosensible curada con un relieve de impresión de 15 cm cuadrados y con un espesor de 7 mm.

2) Etapa de revelado

Tras recuperar la resina sin curar por un procedimiento convencional, la placa de resina fotosensible curada tras la exposición se reveló utilizando como solución de revelado una solución acuosa que contenía el 2% en masa de un detergente de lavado APRTM modelo W-10 (agente de base: un tensioactivo aniónico, fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.), capaz de emulsionar la composición de resina fotosensible, y el 0,3% en masa de un agente antiespumante SH-4 (una mezcla de silicona, fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.). Tras llevar a cabo el revelado a una temperatura de la solución de 40°C durante un tiempo de revelado de 10 min utilizando un equipo de revelado modelo AL-400W (de tipo tambor con pulverizador rotativo, fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp., velocidad de rotación del tambor: 20 rpm, presión de pulverización: 0,15 Pa), la placa revelada se lavó con agua corriente hasta el punto de eliminar las espumas de la solución de revelado.

3) Etapa de postexposición

La exposición se llevó a cabo mediante un sistema de exposición en agua utilizando un equipo de postexposición modelo AL-200UP (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.) equipado con una lámpara fluorescente ultravioleta y una lámpara germicida. La exposición se llevó a cabo por un tiempo de exposición tal que las dosis de exposición de la superficie de la placa de resina fotosensible curada a las fuentes de luz respectivas fueron de 1.500 mJ/cm² para la lámpara fluorescente ultravioleta y de 4.500 mJ/cm² para la lámpara germicida.

4) Etapa de secado

Tras la postexposición, la placa se secó durante aproximadamente 30 min, hasta que la humedad de su superficie desapareció, utilizando un secador ALF-DRYER (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.). De este modo, se obtuvo una placa de impresión flexográfica.

[Ejemplo 2]

El prepolímero de poliuretano insaturado B: 75 partes en masa, L-45: 5 partes en masa, PPM: 9 partes en masa, acrilato de dietilenglicol-2-etilhexil éter (nombre comercial: Aronix M-120, fabricado por Toagosei Co., Ltd., en lo sucesivo, abreviado "M-120"): 9 partes en masa, el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D: 2 partes en masa, DMPAP: 0,6 partes en masa y BHT: 0,6 partes en masa, se agitaron y se mezclaron con calentamiento a 60°C a fin de obtener una composición de resina fotosensible líquida.

Se fabricó una placa de impresión flexográfica utilizando la composición de resina fotosensible líquida obtenida como en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó una solución de revelado obtenida mediante la adición, además, del 0,5% en masa de un tensioactivo APRTM, tipo A-10 (solución acuosa de benzofenona/tensioactivo, fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corp.) a la solución de revelado en la etapa de revelado, y porque se modificó la dosis de exposición de irradiación de la lámpara germicida en la etapa de postexposición a 3.000 mJ/cm².

[Ejemplo 3]

El prepolímero de poliuretano insaturado C: 74 partes en masa, PPM: 12 partes en masa, M-120: 12 partes en masa, el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D: 1,8 partes en masa, DMPAP: 0,6 partes en masa y BHT: 0,6 partes en masa, se agitaron y se mezclaron con calentamiento a 60°C a fin de obtener una composición de resina fotosensible líquida.

Se fabricó una placa de impresión flexográfica utilizando la composición de resina fotosensible líquida obtenida, como en el ejemplo 2.

[Ejemplo comparativo 1]

Se obtuvo una composición de resina fotosensible líquida y se fabricó una placa de impresión flexográfica como en el ejemplo 1, excepto porque se utilizaron 2 partes en masa de trimetilolpropano (nombre comercial: "SR350J", fabricado por Sartomer Co., Inc., en lo sucesivo, abreviado "SR350J") en lugar de 1,8 partes en masa del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D.

[Ejemplo comparativo 2]

Se obtuvo una composición de resina fotosensible líquida y se fabricó una placa de impresión flexográfica como en el ejemplo 2, excepto porque se utilizó 1,0 parte en masa de SR350J en lugar de 2 partes en masa del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D.

[Ejemplo comparativo 3]

Se obtuvo una composición de resina fotosensible líquida y se fabricó una placa de impresión flexográfica como en el ejemplo 2, excepto porque se utilizaron 2,0 partes en masa de SR350J en lugar de 2 partes en masa del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D.

[Ejemplo comparativo 4]

Se obtuvo una composición de resina fotosensible líquida y se fabricó una placa de impresión flexográfica como en el ejemplo 3, excepto porque se utilizaron 2,0 partes en masa de SR350J en lugar de 1,8 partes en masa del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D.

[Ejemplos 4 a 12 y ejemplos comparativos 5 y 6]

Se obtuvieron composiciones de resina fotosensible líquida y se fabricaron placas de impresión flexográfica como en el ejemplo 3, excepto porque se utilizaron 1,8 partes en masa de los compuestos etilénicamente insaturados polifuncionales que se muestran a continuación, respectivamente, en lugar de 1,8 partes en masa del compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D.

Ejemplo 4: el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional E

Ejemplo 5: el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional F

Ejemplo 6: DPHA (nombre comercial, fabricado por Daicel-Cytec Co., Ltd., contenido de hexaacrilato de dipentaeritritol: 99% o mayor)

Ejemplo 7: CN9010 (nombre comercial, fabricado por Sartomer Co., Inc., un oligómero de acrilato de uretano alifático, número de grupos funcionales: 6)

Ejemplo 8: CN975 (nombre comercial, fabricado por Sartomer Co., Inc., un oligómero de acrilato de uretano aromático, número de grupos funcionales: 6)

Ejemplo 9: CN2301 (nombre comercial, fabricado por Sartomer Co., Inc., un oligómero de acrilato de poliéster hiperramificado, número de grupos funcionales: 9)

Ejemplo 10: Urethane Light-Acrylate UA-510H (nombre comercial, fabricado por Kyoisha Chemical Co., Ltd., un prepolímero de uretano de pentaacrilato de dipentaeritritol y diisocianato de hexametileno, número de grupos funcionales: 10)

Ejemplo 11: NK Oligo U-15HA (nombre comercial, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., un acrilato de uretano con tres ramificaciones, número de grupos funcionales: 15)

Ejemplo 12: CN2304 (nombre comercial, fabricado por Sartomer Co., Inc., un oligómero de acrilato de poliéster hiperramificado, número de grupos funcionales: 18)

5 Ejemplo comparativo 5: Light-Acrylate PE-4A (nombre comercial, fabricado por Kyoeisha Chemical Co., Ltd., tetraacrilato de pentaeritritol)

Ejemplo comparativo 6: SR355 (nombre comercial, fabricado por Sartomer Co., Inc., tetraacrilato de ditrimetilolpropano)

10 Se evaluaron las viscosidades de las composiciones de resina fotosensible líquida obtenidas y las durezas, los grados de pegajosidad, las resistencias al agrietamiento con muesca y similares de las placas de impresión flexográfica obtenidas.

15 Con respecto a los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4, en la tabla 1 se muestran las composiciones de las resinas fotosensibles líquidas y los resultados de las evaluaciones. Con respecto a los ejemplos 3 a 12 y los ejemplos comparativos 5 y 6, cuyas composiciones, fuera de un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional, son iguales a las de los de los ejemplos 1 a 3, en la tabla 2 se muestran colectivamente las composiciones de las resinas fotosensibles líquidas y los resultados de las evaluaciones.

[Tabla 1]

Composición (partes en masa)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Resultados de evaluaciones	Prepolímero de poliuretano insaturado A	70	-	-	70	-	-
	Prepolímero de poliuretano insaturado B	-	75	-	-	75	-
	Prepolímero de poliuretano insaturado C	-	-	74	-	-	74
	L-45	14	5	-	14	5	-
	PPM	14	9	12	14	9	12
Resultados de evaluaciones	M-120	-	9	12	-	9	12
	SR350J	-	-	-	2	1	2
	Compuesto etilénicamente insaturado polifuncional D	1,8	2	1,8	-	-	-
	DMPAP	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	BHT	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Resultados de evaluaciones	Viscosidad (Pa.s)	70	75	87	68	75	87
	Dureza Shore A	24	32	32	24	23	32
	Grado de pegajosidad de superficie de la placa tras su fabricación (g)	20	30	20	20	40	30
	Grado de pegajosidad de superficie de la placa tras ensayo de abrasión (g)	60	80	60	150	230	180
	Resistencia al agrietamiento con muesca (s)	25	35	40	25	50	40

[Tabla 2]

Tabla 2	Ejemplo												Ejemplo comparativo	
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6		
Compuesto etilénicamente insaturado polifuncional Número de grupos (met)acrilóilo	D	E	F	DPHA	CN9010	CN975	CN2301	UA-510H	U-15HA	CN2304	PE-4A	SR355		
	5-6	4-8	4-8	6	6	6	9	10	15	18	4	4		
Viscosidad (Pa·s)	87	87	90	87	91	72	90	103	91	87	88	89		
Dureza Shore A	32	32	29	33	32	34	27	27	28	27	35	34		
Grado de pegajosidad de superficie de la placa tras su fabricación (g)	20	10	20	0	10	10	10	10	10	0	20	20		
Grado de pegajosidad de superficie de la placa tras ensayo de abrasión (g)	60	50	60	40	50	60	50	50	60	40	90	80		
Resistencia al agrietamiento con muesca (s)	40	40	50	40	40	30	55	55	50	50	10	5		

(1) Viscosidad

5 Las composiciones de resina fotosensible líquida obtenidas se dejaron reposar durante un día en una sala de temperatura y humedad constantes, con una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 70%, y se midieron sus viscosidades en la sala utilizando un viscosímetro de tipo B, B8H (fabricado por Tokyo Keiki Co., Ltd.).

(2) Dureza Shore A

10 Las placas de impresión flexográfica obtenidas se dejaron reposar durante un día en una sala de temperatura y humedad constantes, con una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 70%, y se midieron las durezas Shore A de unas superficies de impresión de imagen de 15 cm cuadrados de las placas de impresión flexográfica. La medición se llevó a cabo a una carga de 1 kg utilizando un JIS Constant Loader GS-710 (fabricado por TECLOCK Corp., de acuerdo con las normas ASTM D2240A, JIS K6253A e ISO 7619A) instalado en la sala, y se leyeron los
15 valores 15 s después del comienzo de la medición.

(3) Grado de pegajosidad

20 De acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente en el punto "Evaluación de la pegajosidad justo después de la producción, y evaluación de la pegajosidad tras el ensayo de abrasión", se midieron el grado de pegajosidad de la superficie de las placas justo después de su producción y el grado de pegajosidad de la superficie de las placas tras los ensayos de abrasión.

(4) Resistencia al agrietamiento con muesca

25 De acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente en el punto "Evaluación de la resistencia al agrietamiento con muesca", se evaluaron las resistencias al agrietamiento con muesca.

30 A partir de los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos descritos anteriormente, puede deducirse lo siguiente.

35 (1) Las placas de impresión flexográfica obtenidas a partir de las composiciones de resina fotosensible líquida de los ejemplos 1 a 12, que contienen un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional con una estructura que presenta 6 o más grupos (met)acrilóilo en una molécula, alcanzan un grado de pegajosidad de 100 g o menor para las superficies de la placa tras los ensayos de abrasión, y una resistencia al agrietamiento con muesca de 20 s o mayor.

40 (2) Se comparan los ejemplos 1 a 3, que utilizaron diferentes prepolímeros de poliuretano insaturados y un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional con una estructura que presentaba 6 o más grupos (met)acrilóilo en una molécula, y los ejemplos comparativos 1 a 4, que utilizaron diferentes prepolímeros de poliuretano insaturados, respectivamente, y trimetacrilato de trimetilolpropano (nombre comercial: "SR350J", fabricado por Sartomer Co., Inc.) como compuesto etilénicamente insaturado polifuncional para ajustar la dureza. Como resultado, aunque las placas de impresión flexográfica de los ejemplos comparativos 1 a 4 alcanzaron unas resistencias al agrietamiento con muesca del mismo orden que en los ejemplos 1 a 3, los grados de pegajosidad de la superficie de
45 las placas después de los ensayos de abrasión adoptaron valores superiores a 100 g.

50 (3) los compuestos etilénicamente insaturados polifuncionales utilizados en los ejemplos 3 y 12 tienen una estructura que contiene 6 o más grupos (met)acrilóilo en una molécula a partir de la información de sus catálogos y MSDS, y alcanzaron un grado de pegajosidad de 100 g o menor para la superficie de las placas después de los ensayos de abrasión y una resistencia al agrietamiento con muesca de 20 s o mayor.

55 (4) Los ejemplos comparativos 4 y 5 eran ejemplos que utilizaban un monómero tetrafuncional. Estos ejemplos comparativos alcanzaron un grado de pegajosidad del orden de 100 g o menor para la superficie de las placas después de los ensayos de abrasión, que no se podía alcanzar si se utilizaba trimetacrilato de trimetilolpropano (nombre comercial: "SR350J", fabricado por Sartomer Co., Inc.). Sin embargo, no pudieron alcanzar una resistencia al agrietamiento con muesca de 20 s o mayor, que se observó en el caso de que el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional tuviera 6 o más grupos (met)acrilóilo en una molécula.

60 (5) A partir de los resultados anteriores, a fin de mantener el grado de pegajosidad para una superficie de placa después del ensayo de abrasión en un nivel deseado, quedó claro que era necesario utilizar un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional. Por otro lado, con el fin de asegurar suficientemente la durabilidad como placa de impresión flexográfica, se demostró óptimo que el compuesto etilénicamente insaturado polifuncional tenga una estructura molecular con 6 o más puntos funcionales de reticulación.

[Ejemplo 13]

Se fabricó una placa de impresión flexográfica de gran tamaño con un diseño comercial. Para la fabricación, se utilizó un sistema de fabricación de placas AWF (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.), en el que el proceso de exposición de formación de placas recubiertas está automatizado. La placa de impresión flexográfica de 7 mm para cartón corrugado se produjo en las condiciones del ejemplo 4, excepto porque se aplicó una composición de resina fotosensible líquida, obtenida como en el ejemplo 4, con un espesor de 0,3 mm como resina de recubrimiento sobre una película de protección; se aplicó una composición de resina fotosensible líquida, obtenida como en el ejemplo comparativo 3, como resina de base sobre la resina de recubrimiento; y, a continuación, se laminó un soporte.

El relieve de placa de impresión obtenido se combinó con un diseño de una impresión de cartón corrugado, se aplicó y se proporcionó a la impresión mediante un equipo de producción de cartón corrugado (corrugador). La utilización de la placa de impresión de este ejemplo prácticamente eliminó la necesidad de parar la máquina de impresión y lavar la superficie de la placa en una tarea de impresión de 30.000 a 40.000 impresiones/lote, e incluso tras superar las 1.200.000 impresiones aparecieron pocos fallos de impresión debidos a la adhesión de los polvos de papel sobre la superficie de la placa. La impresión se llevó a cabo en las siguientes condiciones.

Máquina de impresión de cartón corrugado: Elan (fabricada por Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

Tinta: tinta acuosa, viscosidad: 8 a 9 s/copa Zahn #4 (20°C)

Lámina corrugada: A-Flute, lámina de superficie: 210 g/m², medio de corrugación reforzado: 180 g/m²

Velocidad de impresión: 160 impresiones/min

[Ejemplo comparativo 7]

Se llevó a cabo una evaluación de impresión como en el ejemplo 13, excepto porque se utilizó una placa monocapa (una placa producida a partir de un solo tipo de resina), utilizando la composición de resina fotosensible líquida obtenida como en el ejemplo comparativo 2, en lugar de una placa recubierta. Como resultado, no se observaron problemas de impresión al inicio del proceso de impresión durante una impresión repetida de 30.000 a 40.000 impresiones/lote. Sin embargo, cuando el número de impresiones superó aproximadamente las 300.000, empezaron a percibirse fallos de impresión debido al polvo de papel adherido a la superficie de la placa. Además, cuando el número de impresiones superó las 500.000, fue necesario detener la impresión para lavar la placa varias veces en un solo lote, lo que afectó en gran medida a la productividad.

[Ejemplo comparativo 8]

El ejemplo comparativo 8 era un ejemplo destinado a verificar la ventaja de la presente invención, sobre una composición de solución de revelado acuosa para una resina fotosensible descrita en la patente japonesa abierta a inspección pública 2004-317660. De acuerdo con los contenidos descritos en los ejemplos de dicho documento de patente, se fabricó una placa de impresión flexográfica a partir de una resina fotosensible en forma de placa por un procedimiento que se describe y se evalúa a continuación.

<Síntesis de un polímero hidrófilo>

Se preparó una solución acuosa compuesta por 125 partes en masa de agua y 3 partes en masa de Adeka Rea Soap SE1025 (nombre comercial, fabricado por Adeka Corp.) a 80°C en un recipiente de reacción resistente a la presión equipado con un dispositivo de agitación y una camisa para regular la temperatura.

A la solución acuosa caliente se le añadieron, con agitación, una solución de mezcla oleosa compuesta por 10 partes en masa de estireno, 70 partes en masa de butadieno, 13 partes en masa de acrilato de 2-etilhexilo, 5 partes en masa de ácido metacrílico, 2 partes en masa de ácido acrílico y 2 partes en masa de t-dodecilmercaptano, y una solución acuosa compuesta por 28 partes en masa de agua, 1,2 partes en masa de peroxodisulfato de sodio, 0,2 partes en masa de hidróxido de sodio y 1 parte en masa de Adeka Rea Soap SE1025 (nombre comercial, fabricado por Adeka Corp.), con un caudal constante, a lo largo de 5 horas y 6 horas, respectivamente y, al cabo de 1 hora, el producto resultante se enfrió, obteniéndose un látex de copolímero.

El látex de copolímero producido se neutralizó; a continuación, los monómeros sin reaccionar se eliminaron por un procedimiento de arrastre con vapor; se filtró una sustancia gelatinosa; y la humedad se secó y se eliminó, obteniéndose un polímero hidrófilo.

<Fabricación de un material de placa de resina fotosensible en forma de placa>

Se amasaron 30 partes en masa del polímero hidrófilo mencionado anteriormente, 30 partes en masa de un copolímero de bloque de estireno-butadieno (nombre comercial: "Kraton D-KX405", fabricado por Kraton Polymers Japón), 30 partes en masa de un polibutadieno líquido (nombre comercial: "B-2000", fabricado por Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 3 partes en masa de hexaacrilato de dipentaeritritol (nombre comercial: "DPHA", fabricado por Daicel-Cytec Co., Ltd.), 2 partes en masa de DMPAP y 1 parte en masa de BHT en una amasadora a presión a 140°C a fin de preparar una composición de resina fotosensible.

A continuación, se prepararon una película de poliéster (película de base), una de cuyas superficies se recubrió con un adhesivo elastómero termoplástico, y una película de poliéster (película de protección), una de cuyas superficies se recubrió con un alcohol de polivinilo hasta un espesor de 5 µm. Las superficies recubiertas de las respectivas películas se dispusieron de manera que entraran en contacto con la composición de resina fotosensible y se prensaron a una temperatura de 130°C con el fin de formar un material de placa de resina fotosensible en forma de placa de 7 mm de espesor.

<Fabricación de una placa de impresión flexográfica>

Se fabricó una placa de impresión flexográfica a partir del material de placa de resina fotosensible en forma de placa preparado por un procedimiento descrito a continuación.

1) Etapa de exposición

El material de placa de resina fotosensible en forma de placa preparado se expuso utilizando una máquina de exposición ultravioleta, modelo JE-A2-SS (fabricada por Nippon Seiki Co. Denshi, Ltd.).

En primer lugar, se llevó a cabo una exposición posterior de 2.000 mJ/cm² desde el lado de la película de base; a continuación, se extrajo la película de poliéster que hacía de material de base de la película de protección; se puso en contacto íntimo una película negativa con una región de proyección ultravioleta de 15 cm cuadrados con la superficie de la placa que tenía la superficie de alcohol de polivinilo expuesta; y se llevó a cabo una exposición del relieve de 6.000 mJ/cm² por encima de la película negativa.

2) Etapa de lavado

Las partes no expuestas se lavaron a 50°C con una solución acuosa que contenía el 3% en masa de Newcoal 1008 (nombre comercial, fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.), el 1% en masa de dietilenglicol dibutil éter y el 0,4% en masa de carbonato de sodio, utilizando una máquina de lavado, modelo JOW-A3-P (fabricado por Nippon Denshi Seiki Co., Ltd.).

3) Etapa de secado

El secado se llevó a cabo durante aproximadamente 30 min, hasta que desapareció la humedad de la superficie de la placa, utilizando un secador ALF-DRYER (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.).

4) Etapa de postexposición

Utilizando una máquina de postexposición AL-200UP (fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corp.), equipada con una lámpara fluorescente ultravioleta y una lámpara germicida, se llevaron a cabo exposiciones con tiempos de exposición tales que las dosis de exposición a las respectivas fuentes de luz fueron de 1.500 mJ/cm² para la lámpara fluorescente ultravioleta y de 3.000 mJ/cm² para la lámpara germicida sobre la superficie del producto de resina fotosensible curada en forma de placa.

<Resultados de la evaluación de la placa de impresión flexográfica>

La placa de impresión flexográfica obtenida se evaluó de manera similar a las evaluaciones de los ejemplos y ejemplos comparativos descritos anteriormente.

La dureza Shore A fue de 41, y la resistencia al agrietamiento con muesca fue de 60 s o mayor.

Aunque el grado de pegajosidad tras la fabricación de la placa de impresión fue de 0 g en la evaluación del grado de pegajosidad de la placa de impresión, en el ensayo de abrasión la aparición de materias extrañas pegajosas debido a la abrasión de la superficie de la placa se volvió significativa tras aproximadamente mil rotaciones, de modo que se terminó el experimento.

A partir del experimento, se comprobó que incluso la utilización de hexaacrilato de dipentaeritritol, que es un compuesto con 6 grupos (met)acrilóilo en una molécula, no puede proporcionar un efecto de supresión de la

abrasión de la superficie de la placa de impresión en la composición de resina fotosensible que se describe en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública 2004-317660.

Aplicabilidad industrial

- 5 La composición de resina fotosensible, según la presente invención, se puede utilizar adecuadamente, especialmente en el sector de las placas de impresión flexográfica para cartón corrugado.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina fotosensible, que comprende:

5 100 partes en masa de un prepolímero de poliuretano que tiene un grupo etilénicamente insaturado y que tiene una proporción de segmentos de polietileno comprendida entre el 5% y el 25% en masa;

de 10 partes a 150 partes en masa de un componente etilénicamente insaturado, con respecto a 100 partes en masa del prepolímero de poliuretano; y

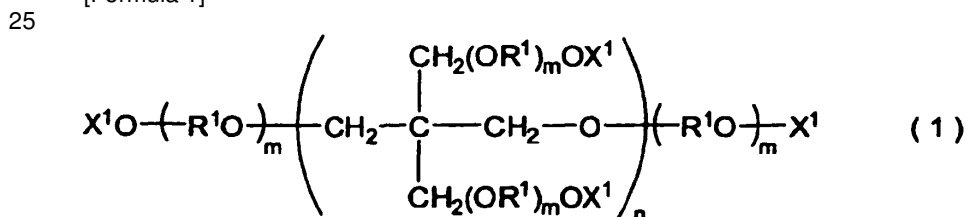
10 de 0,01 a 10 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización, con respecto a 100 partes en masa del prepolímero de poliuretano,

15 en la que dicho componente etilénicamente insaturado comprende de 0,1 a 10 partes en masa de uno o más compuestos etilénicamente insaturados polifuncionales, que tienen 6 o más grupos (met)acrilóilo en una molécula de los mismos, con respecto a 100 partes en masa de dicho prepolímero de poliuretano.

2. Composición de resina fotosensible, según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional tiene 6 o más grupos acrilóilo en una molécula del mismo.

3. Composición de resina fotosensible, según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1):

[Fórmula 1]



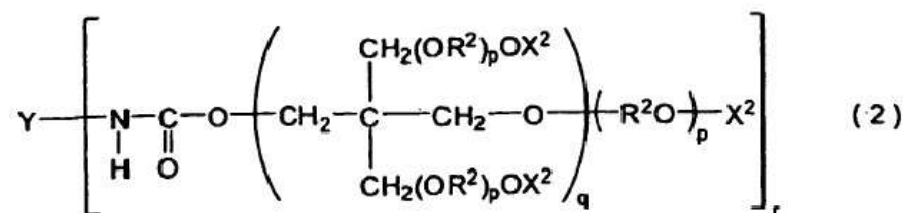
30 en la que R^1 representa un grupo hidrocarburo alifático saturado divalente; X^1 representa un grupo (met)acrilóilo, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente; y m representa un número entero de 0 o 1 o más, y n representa un número entero de 2 o más; en este contexto, una pluralidad de X^1 pueden ser iguales o diferentes, y 6 o más de ellos representan grupos (met)acrilóilo.

4. Composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende uno o dos o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hepta(met)acrilato de tripentaeritritol, octa(met)acrilato de tripentaeritritol y aductos de óxido de etileno y/o aductos de óxido de propileno de los mismos.

5. Composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto etilénicamente insaturado polifuncional a base de uretano, obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato con agentes de (met)acrilación, que son compuestos (met)acrílicos que presentan, cada uno, un grupo hidróxido activo.

6. Composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):

[Fórmula 2]



50 en la que R^2 representa un grupo hidrocarburo alifático saturado divalente; X^2 representa un grupo (met)acrilóilo, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente; Y representa un residuo de poliisocianato; y p representa un número entero de 0 o 1 o más, q representa un número entero de 0 o 1 o más y r

representa un número entero de 2 o más; en este contexto, una pluralidad de X^2 pueden ser iguales o diferentes, y 6 o más de ellos representan grupos (met)acrilóilo.

- 5 7. Composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto (met)acrílico que tiene un enlace uretano sintetizado a partir de uno o dos o más compuestos de isocianato, seleccionados entre el grupo que comprende diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofoforona, triisocianato de tolileno, triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,6,11-undecano, triisocianato de 1,3,6-hexametileno y trímero de diisocianato de hexametileno.
- 10 8. Composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho prepolímero de poliuretano comprende un prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster.
- 15 9. Composición de resina fotosensible, según la reivindicación 8, en la que dicho prepolímero de poliuretano a base de poliéter-poliéster comprende un prepolímero obtenido por reacción de un producto de reacción de una mezcla de polioles que contiene un poliol de poliéter y un poliol de poliéster con un poliisocianato, con un agente de (met)acrilación.
- 20 10. Composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho compuesto etilénicamente insaturado polifuncional comprende un compuesto que tiene una estructura hiperramificada y/o un (met)acrilato de un polialcohol.
- 25 11. Placa de impresión flexográfica, que comprende un producto curado de una composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 30 12. Procedimiento para producir una placa de impresión flexográfica, que comprende:

una etapa de formación de un sitio curado, que comprende la irradiación de una superficie de un cuerpo formado a partir de una composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, con luz activa, a través de una capa de máscara dispuesta en la superficie, a fin de someter selectivamente a fotocurado los sitios en los que se pretenden formar capas en relieve;

una etapa de revelado, que comprende revelar dichos sitios curados con una solución de lavado; y

35 una etapa de irradiación de luz activa, que comprende irradiar una superficie de los sitios curados revelados con luz activa.
- 40 13. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que dicha solución de lavado comprende un agente de extracción de hidrógeno fotosensible.
- 45 14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que dicha luz activa tiene una distribución en una región de longitudes de onda de 200 nm a 300 nm; y dicho agente de extracción de hidrógeno fotosensible comprende benzofenona o un derivado de la misma.
15. Utilización de la composición de resina fotosensible, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para una placa de impresión flexográfica.